

Zwischen Co-Kristallisation und chemischen Reaktionen:
Niedermolekulare Co-Kristallisation von Aceton mit primären
Aminen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

Vorgelegt von Sebastian A. Cirkel

Geboren am 08.01.1974 in Dorsten

Fachbereich Chemie

Universität Duisburg Essen

März 2008

Referent: Prof. Dr. R. Boese

Korreferent: Prof. Dr. G. Jansen

Tag der mündlichen Prüfung: 31.10.2008

Hiermit bestätige ich, die Arbeit nur mit den angegebenen
Hilfsmitteln ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben.

Danksagung

Diese Disertation wurde im Fachbereich Chemie der Universität Duisburg Essen unter Anleitung von Prof. Dr. R. Boese angefertigt.

Herrn Prof. Dr. G. Jansen möchte ich für die Übernahme des Korreferats danken.

Herrn Dipl.-Ing. D. Bläser danke ich für die Einleitung in die Kristallzucht und den vielen weiterführenden Hilfestellungen.

Herrn Dr. C. Schauerte und Herrn Dr. M.T. Kirchner danke ich für die fundierte Einleitung in die Themenbereiche der Alternanz und der Co-Kristallisation.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Strukturchemie sei für die Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima gedankt. Insbesondere möchte ich Dipl. Chem. S. Haferkamp, Dipl. Chem T. Omlor und Dipl. Chem. N. Tajnsek für die Unterstützung danken.

Für seine Überlegungen zur Oberflächenberechnung von Polyedern danke ich R. R. Radu.

Für seine Mühen bei der Korrektur der Arbeit danke ich Herrn Dr. F. Hahn.

Besonders danke ich Herrn Prof. Dr. R. Boese für die Einarbeitung in das Gebiet der Röntgenstrukturanalyse, die interessante Themenstellung und seine Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit.

“There is a theory which states that if ever anyone discovers exactly what the Universe is for and why it is here, it will instantly disappear and be replaced by something even more bizarre and inexplicable. - There is another theory which states that this has already happened.”

Douglas Noël Adams

'Per Anhalter durch die Galaxis'

1	Ziel der Co-Kristallisation	1
2	Suche nach potentiellen Systemen zur Co-Kristallisation	4
2.1	Vergleiche und Hypothese	4
2.2	Theoretische Vorauswahl	9
2.3	Methoden zur experimentellen Überprüfung	11
3	Auswahl der Substanzen	14
3.1	Die Carbonylgruppe	16
3.2	Die primäre Aminogruppe	18
3.3	Hypothetisches Syntheton	20
4	Aceton	21
4.1	Mehrkomponenten Kristallsysteme des Acetons	24
4.1.1	Aceton Hydrat	24
4.1.2	Niedermolekulare Co-Kristalle mit Aceton	27
5	Primäre Amine	33
5.1	Allgemeine Packung durch Wasserstoffbrücken	33
5.2	Die kurzkettigen <i>n</i> -Amine	35
5.3	Alternierende Eigenschaften der primären <i>n</i> -Amine	37
5.4	Isomere der primären Amine	51
5.4.1	Anilin	51
5.4.2	<i>para</i> -Dianilin	53
5.4.3	<i>tert</i> -Butylamin	54
5.4.4	Isopropylamin	56
5.4.5	<i>tert</i> -Octylamin	57
5.4.6	Ethyldiamin	59
5.5	Mehrkomponenten Kristallsysteme der Amine	60
5.5.1	Hydrate der primären <i>n</i> -Amine	60
5.5.2	Hydrate der Isoamine	68
5.5.2.1	Clathrathydrate des <i>tert</i> -Butylamins	68
5.5.2.2	Hydrate mit niedrigem molekularem Verhältnis des <i>tert</i> -Butylamins	74
5.5.2.3	Weitere Hydrate	76
5.5.3	Diskussion der Hydrate	80
5.5.4	Co-Kristalle der primären Amine	82

6	Co-Kristalle primärer Amine und Aceton	84
6.1	<i>tert</i> -Butylamin und Aceton Co-Kristall	86
6.2	Anilin und Aceton Co-Kristall	89
6.3	<i>para</i> -Dianilin und Aceton Co-Kristall	91
7	Chemische Reaktion von Aminen mit Carbonylgruppen	93
7.1	Experimentelle kinetische Betrachtungen	97
7.1.1	Beobachtung durch <i>IR</i> -Spektroskopie	97
7.1.2	Beobachtung durch <i>NMR</i> -Spektroskopie	101
7.1.3	Beobachtung durch <i>Raman</i> -Spektroskopie	104
8	Strukturanalyse von Halbaminale und Iminen	108
8.1	Strukturen der ermittelten Halbaminale	108
8.2	Strukturen der ermittelten Imine	112
8.2.1	Reaktionsprodukt von Aceton und <i>tert</i> -Butylamin	118
8.3	Weitere Reaktionsprodukte	120
8.3.1	Cyclohexanon	120
8.3.2	Die Struktur von 1,4-Diazaspiro[4.4]nonan	121
9	Zusammenfassung	124
10	Diskussion	128
11	Ausblick	132
12	Anhänge	134
12.1	Daten zu den Strukturen	134
12.2	Genutzte Software	163
12.3	Literatur	165
12.4	Lebenslauf	174

1 Ziel der Co-Kristallisation

In der Chemie besitzt die Charakterisierung von intermolekularen Wechselwirkungen eine fundamentale Relevanz. Kenntnisse dieser Interaktionen legen die Basis für die Erschließung vieler Charaktereigenschaften von Festkörpern, wie der *Crystal Structure Prediction* (CSP) und dem Themenbereich der supramolekularen Chemie.^[1-2] Entgegen der Fülle der benötigten Erkenntnisse ist die Anzahl an Untersuchungsmethoden, die einen breit angelegten Einblick geben jedoch verhältnismäßig gering.

So bieten spektroskopische- sowie viele andere Untersuchungsmethoden von flüssigen, festen und gasförmigen Phasen lediglich präzise Antworten auf spezifische Fragestellungen. Modellierungen am Computer (wie zum Beispiel *ab initio* Methoden oder Kraftfeldberechnungen) basieren auf Theorien der Kräfte zwischen Atomen, die sich im Experiment verifizieren lassen.

Umfassende Informationen der Positionen von Elektronendichte und damit indirekt abgeleitetes Wissen über Wechselwirkungen von Molekülen und Atomen in Feststoffen, liefert die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse. Durch die Strukturaufklärung können nicht nur Informationen über die Konnektivität der Atome und damit der chemischen Bindungen gewonnen werden. Der große Vorteil dieser Methode ist eine eindeutige Aufklärung der gesamten Festkörperstruktur. Dies beinhaltet die thermische Schwingung einzelner Atome, die Symmetrie und Ausrichtung der Moleküle im kristallinen Feststoffgitter und bietet die Möglichkeit auf dieser Basis die Richtungsabhängigkeit schwacher Wechselwirkungen herzuleiten.

Die Methode ist auf Untersuchungen von kristallinen Proben begrenzt. Daraus ergibt sich meist eine Einschränkung auf Reinstoffsysteme, da Kristallisation in den häufigsten Fällen zur Reinigung von Substanzen führt.

Trotz dieser Einschränkung liefert die Strukturanalyse vielfältige Information. Ohne die bisher gesammelten Daten wären die Entwicklungen der *Crystal Structure Prediction* (CSP) und des *Crystal Engineering* (wird in Folge Kristallkonstruktion genannt) nicht möglich gewesen.^[3-7]

Gegenüber der Dominanz an untersuchten kristallinen Reinstoffen gewinnt die Suche nach Systemen, in denen mehrere Substanzen miteinander kristallisieren, immer mehr an Bedeutung. Dieses „Co-kristallisieren“^[37] ermöglicht das Wissen über die heteromolekularen Wechselwirkungen zu vervollständigen. So bietet die Co-Kristallisation, in Kombination mit einer folgenden Untersuchung des Feststoffs durch die Einkristallstrukturanalyse indirekte Einblicke in die Wechselwirkungen zweier Stoffe untereinander.^[8]

Ein steigendes Interesse lässt sich an der Anzahl von Veröffentlichungen pro Jahr ablesen. Im Jahr 2005 wurden 356 Publikationen veröffentlicht, die das Schlagwort „*cocrystal*“ beinhalteten¹ (siehe Diagramm 1).

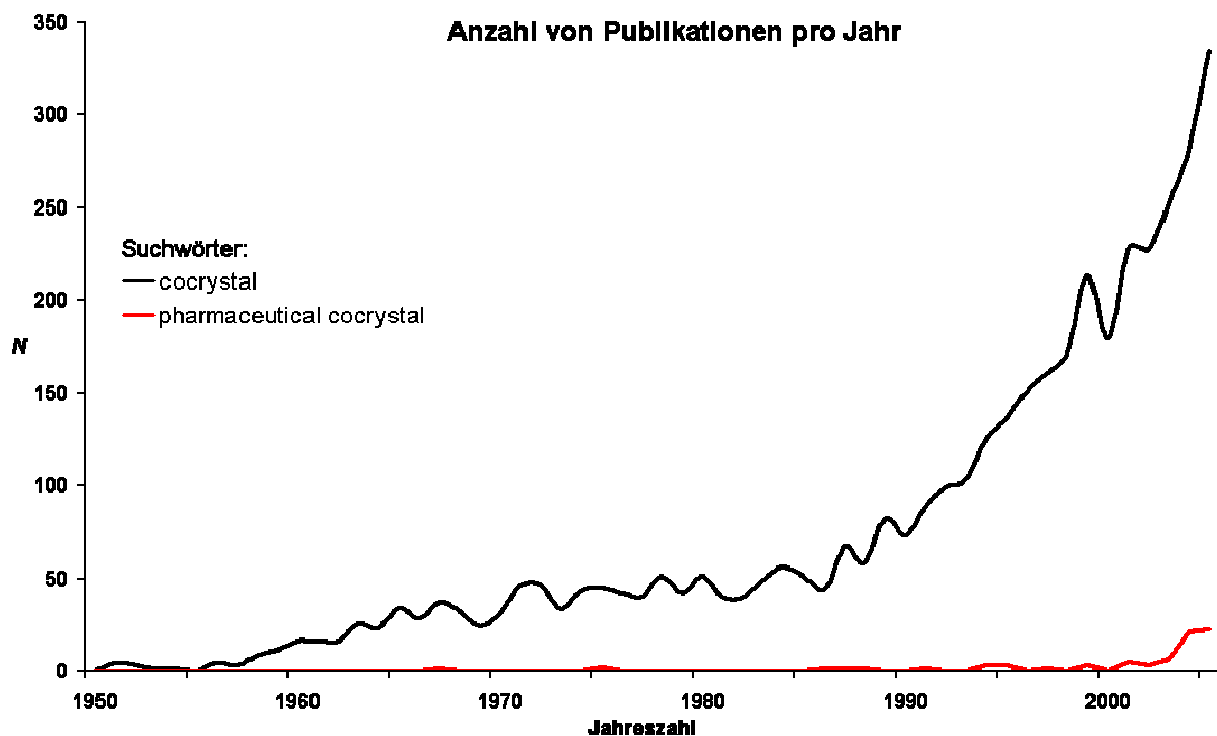


Diagramm 1: Die Anzahl der Publikationen, geordnet nach Jahreszahlen, die die Suchwörter „*cocrystal*“ und zusätzlich „*pharmaceutical*“ (in Titel oder Abstract) enthielten.

¹ Die für die Arbeit genutzte Software wird im Anhang (siehe Kapitel 12.2) angegeben.
Der Begriff Co-Kristall wurde in der Literatur teilweise kontrovers diskutiert.^[9-12] Aufgrund seiner Geläufigkeit soll er jedoch trotzdem verwendet werden.

Neben der Grundlagenforschung hat die pharmazeutische Industrie spezielles Interesse an diesem Themenfeld. Die Anzahl der Publikationen mit pharmazeutischem Inhalt stieg in den letzten Jahren sprunghaft. Von den 356 Publikationen im Jahr 2005 befassten sich 22 mit pharmazeutischen Wirkstoffen (siehe Diagramm 1).

Grund für den Trend sind Forschungen auf dem Gebiet der Modifikation von Eigenschaften, insbesondere der Bioverfügbarkeit der kristallinen Phasen von Wirkstoffen und patentrechtliche Vorteile.^[13;14] Als Beispiel aus diesem Bereich sei die Kristallisation von Wirkstoffen und die Herstellung von kristallinen Solvate und Salzen genannt.^[22;15]

Die universale Anwendung der Forschungsergebnisse der Co-Kristallisation beinhalten weiterhin die Erzeugung von nicht-linear optischen Materialien, die lösungsmittellose organische Synthese und die Entwicklung sicherer, umweltverträglicherer chemischer Feststoffe (mit Hilfe sogenannter „grüner“ Synthesen).^[16-20]

Trotz dieser vielseitigen Erfolge ist die theoretische Planung von kristallinen Mehrstoffsystemen immer noch aus Mangel an grundlegenden Erkenntnissen bzw. Strategien die grundlegende Erkenntnisse nutzen, lückenhaft. Weitere Forschung und Ergebnisse auf diesem Gebiet sind daher dringend notwendig.

2 Suche nach potentiellen Systemen zur Co-Kristallisation

2.1 Vergleiche und Hypothese

Eine Auswahl von sicher miteinander kristallisierenden Substanzen ist nicht trivial. Vorhersagen von Strukturen sind, wenn überhaupt möglich, noch viel zu ungenau.^[3;6] Regeln zur Vereinfachung oder zur Einschränkung der Suche nach potentiellen Systemen sind eher intuitiv als fundiert aufzustellen^[5] Aus diesem Grund ist die Entwicklung eines Verständnisses der Co-Kristall-Bildung² besonders bedeutend. Die Basisfragen sollten daher wie folgt lauten:

„Welche Systeme bilden Co-Kristalle, welche nicht und warum?“

Um sich diesen Fragen zu nähern und zunächst eine eher intuitive Antwort zu geben, können grundlegende Regeln für Mischbarkeit und Löslichkeit von Systemen in anderen Aggregatzuständen zu Rate gezogen werden.

Gase lassen sich unbegrenzt miteinander mischen. Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen bei Normalbedingungen sind energetisch schwach attraktiv. Diese schwachen Interaktionen, die bei ausreichend hoher Temperatur dafür sorgen, dass nur wenig größere Assoziate gebildet werden, sind ausreichende Begründung für die unbegrenzte Löslichkeit.

In der flüssigen Phase sind Wechselwirkungen zwischen den Teilchen der eingesetzten Reinsubstanzen untereinander limitierend für die Löslichkeit ineinander. Um diese Einschränkung zu beschreiben und um die Auswahl der Lösungsmittel für bestimmte Anwendungen zu vereinfachen, wurden elementare Thesen formuliert.^[23]

Beruhend auf den Verdampfungswärmen der Lösungsmittel sind von *J.H. Hildebrand* 1939 Löslichkeitsparameter eingeführt worden.^[24-26] Die Verdampfungswärme steht bei diesen Parametern in proportionaler Beziehung mit der Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Der Schwachpunkt dieser Theorie ist die ungenaue Spezifikation der einzelnen Wechselwirkungen. Zur Annäherung an realistische Systeme, klassifizierte *C.M. Hansen* 1967 Dispersions-, Wasserstoffbrücken- und polare Wechselwirkungen als Teilaspekte der gesamten Wechselwirkungskräfte.^[27]

² Der Begriff „Co-Kristall“ soll hier für Kristalle genutzt werden, in denen mehrere neutrale chemische Substanzen im stöchiometrischen Verhältnis miteinander kristallisieren. Diese Substanzen sollen annähernd gleich große Anzahlen an Atomen pro Molekül aufweisen. Im Gegensatz dazu beschäftigt sich die Pseudopolymorphie mit (Solvens-) Kristallen in denen ein voluminöses Molekül mit einem kleineren (oft Lösungsmittelmolekül) kristallisiert.

Durch diese Einteilung kann mit Hilfe lediglich dreier Parameter, die von der Stärke dieser Wechselwirkung abhängen, eine gute Vorhersage der Löslichkeit gegeben werden.³

Um weiterführende Regeln zur Mischbarkeit abzuleiten soll die Legierung (bzw. die feste Lösung) betrachtet werden. Es gilt dabei zwischen Mischkristallen und intermetallischen Phasen zu unterscheiden. Die Mischkristallbildung entspricht einer Lösung zweier Stoffe, die ineinander in unterschiedlichsten Konzentrationen mischbar sind. Hier können Mischungslücken bei verschiedenen Mischungsverhältnissen und heterogene Teilbereiche, in denen ein Stoff angereichert vorliegt, in den entstandenen Legierungen existieren. Folgende Bedingungen müssen für eine lückenlose Mischkristallbildung erfüllt sein:^[28]

- Die beiden Metallgittertypen müssen identisch sein (Isotypie).
- Die Radien der Metallatome dürfen nur bis zu 15% voneinander differieren.
- Die Differenz der Elektronegativitäten der beiden Metalle sollte so gering wie möglich sein.

Bildungskriterien von intermetallischen Legierungen sind dagegen weniger präzise zu definieren. Die meisten Mischungen wurden experimentell untersucht und anschließend theoretisch begründet. Eine allgemein zutreffende Regel zur Mischbarkeit wurde dabei nicht aufgestellt.

Als Quintessenz der Betrachtung verschiedenartigster Mischungen lässt sich jetzt eine These zur Vorauswahl von Substanzen zur Co-Kristallisation entwickeln. Der Einfluss von Interaktionen zwischen den Molekülen oder Atomen auf die Mischbarkeit der Komponenten wächst in der Reihenfolge:

Gas << Flüssigkeit < Mischkristall < Co-Kristall.

Die „Art“ der Wechselwirkung ist dabei relevant. Analogien zwischen den zu mischenden Stoffen (wie Geometrie, Wechselwirkungsstärke, Art der Wechselwirkung etc.) fördern zusätzlich ihre Löslichkeit ineinander. Chemikalien, die ähnliche Wechselwirkungen aufweisen und untereinander starke Wechselwirkungen aufbauen können, sollten demzufolge bevorzugt ausgewählt werden.

Dabei können jedoch starke homomolekulare Wechselwirkungen die Bildung eines Co-Kristalls inhibieren oder die Kristallisation einer Substanz thermodynamisch favorisieren.

³ Diese Werte werden noch heute in Tabellenwerken zur Einschätzung von Mischbarkeiten genutzt (siehe als Beispiel *Handbook of Chemistry and Physics*^[105]).

Ideale Kristallisationspartner sind aus diesen Gründen Stoffe, die starke heteromolekulare Interaktionen ausbilden.

Betrachtet man die Kristallisation als freiwillig ablaufende Reaktion, so sollte analog zu jeder freiwilligen chemischen Reaktion das Endprodukt energetisch stabilisiert sein (siehe Beispiel im Diagramm 2). In Summe kann die treibende Kraft an den Gitterenergien pro Molekül im Kristall abgeschätzt werden.

Ein Indiz für die Bildung von Co-Kristallen liefern demgemäß Gitterenergien bzw. Sublimationsenergien der Reinstoffe. In der idealisierten Feststoffmischung sollte die Sublimationsenergie der einzelnen Moleküle im Co-Kristall zur durchschnittlichen Sublimationsenergie der Einzelchemikalien im Reinstoffkristall stabilisiert sein.

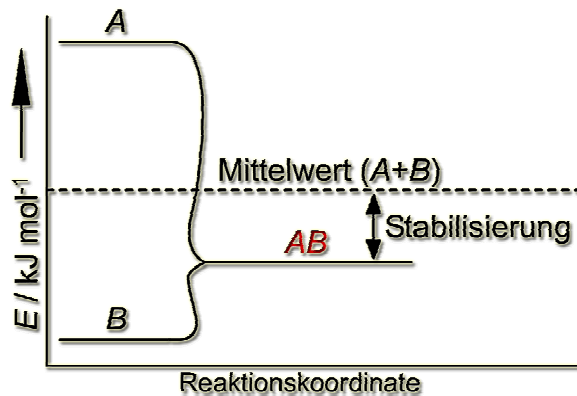


Diagramm 2: Beispiel für die energetische Stabilisierung der Gitterenergie eines Co-Kristalls gegen den Mittelwert der Gitterenergie der Reinstoffe.

Ein Beispiel für diese These ist die Kristallisation eines Gemisches von Phenylacetylen und Pyrazin, die einen Co-Kristall im Verhältnis 2:1 bilden (siehe Abbildung 1).^[29]

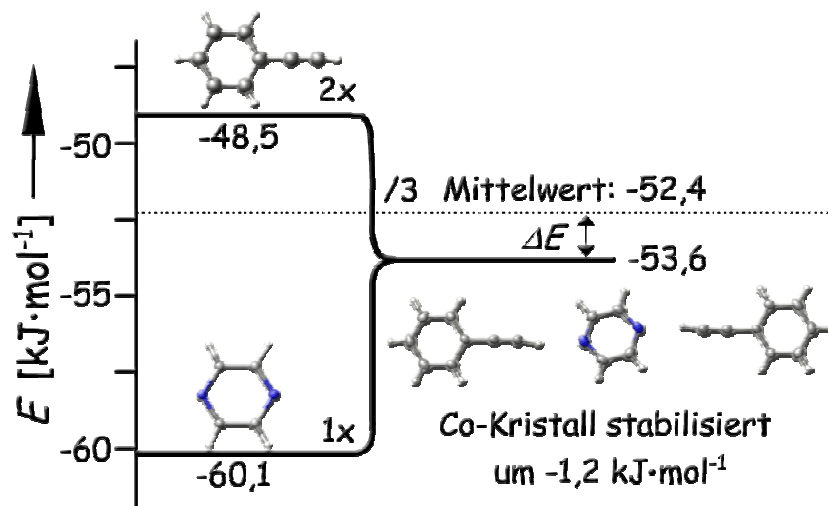


Abbildung 1: Stabilisierung des Co-Kristalls von Phenylacetylen und Pyrazin zum theoretischen Mittelwert der Sublimationsenergien pro Molekül der Reinstoffe.

Die durchschnittliche Sublimationsenergie pro Molekül im Phenylacetylenkristall beträgt $-48,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Im Pyrazin beträgt sie $-60,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Für das Verhältnis 2:1 ergibt sich somit ein Durchschnittswert von $-52,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Im Co-Kristall ist die Sublimationsenergie pro Molekül hingegen um $-1,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabilisiert, beträgt also $-53,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[29]

Ein analoges Motiv dieses Co-Kristalls (in dem Stickstoffatome mit aciden Wasserstoffatomen wechselwirken) ist prinzipiell auch von Pyridin und Diethinylbenzol denkbar. Eine Co-Kristallbildung blieb hingegen bisher unbeobachtet. Die Betrachtung der Sublimationsenergien pro Molekül kann erneut Erklärungsansätze liefern (siehe Abbildung 2).

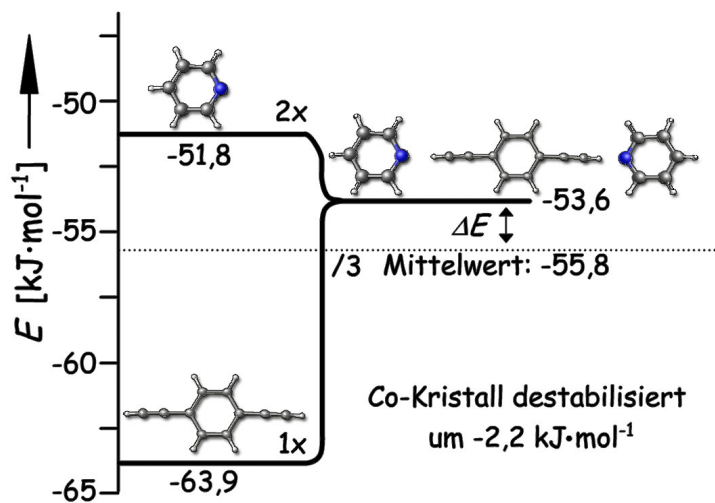


Abbildung 2: Destabilisierung des Co-Kristalls von Pyridin und Diethinylbenzol zum theoretischen Mittelwert der Sublimationsenergien pro Molekül der Reinstoffe.

Der hypothetische Co-Kristall ist in diesem Fall gegen den Mittelwert der Energien um $2,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ destabilisiert. Mit Hilfe der berechneten Sublimationsenergien kann die Existenz bzw. die Nichtbildung eines Co-Kristalls scheinbar ausreichend erläutert werden. Ein weiteres Beispiel für eine erfolgreiche Vorhersage von Co-Kristallisationen ist von *J. Wendling et al.* beschrieben worden.^[30] Durch Betrachtung der berechneten Freien Energien der kristallinen Feststoffe der Reinstoffe, im Vergleich zu den Energien der hypothetischen Co-Kristalle bei langkettigen Polymeren, konnten Vorhersagen erfolgreich getroffen werden.

Mit Hilfe dieser Erkenntnisse sollte es theoretisch möglich sein, eine Hypothese zur Beantwortung der oben gestellten Fragen zu formulieren.

„Co-Kristalle werden von Mehrkomponentensystemen gebildet, die chemische, geometrische und/oder weitere Analogien zwischen den unterschiedlichen Stoffen aufweisen und ein stabilisiertes Gitter gegenüber den Reinstoffkristallen bilden.“

Diese Hypothese ist sehr allgemein ausgedrückt und weist viele Lücken und Ungenauigkeiten auf.

Nimmt man die Antwort als Grundlage für eine Planung, so sollte nach Auswahl von Stoffen, die Analogien aufweisen, eine Berechnung eines Co-Kristalls folgen. Von diesem theoretischen Gitter wird anschließend die Gitterenergie bestimmt und diese mit den Gitterenergien der Reinstoffkristalle verglichen. Ist die Energie des Co-Kristalls gegenüber dem Mittelwert der Energien des Reinstoffkristalls stabilisiert, könnte ein Co-Kristall gebildet werden.

Dieses Vorgehen ist jedoch kaum umzusetzen. Zunächst muss näher erklärt werden, was Analogien ausmacht und welche überhaupt zu einem Co-Kristall führen. Danach gilt zu beachten, dass durch den Vergleich der Gitterenergien überwiegend thermodynamische Gründe für die Bildung eines Kristalls herangezogen werden.

Diese Vorgehensweise wird häufig bei der *CSP* (*Crystal Structure Prediction*) genutzt. Dazu werden z. B. bei der Vorhersage von Polymorphen die Gitterenergien hypothetischer Strukturen berechnet. Die niedrigste Gitterenergie sollte der stabilsten Kristallstruktur entsprechen. Im Vergleich mit einem experimentell erhaltenen Kristall müssten daher Aussagen über die Stabilität der Modifikation möglich sein.

Bisher sind diese Vorhersagen jedoch weniger exakt und erfolgreich.^[5;6;8;31] Die Begründung für die unzureichende Annäherungsweise an die Realität ist in der Vernachlässigung der Bildungskinetik der Kristalle zu suchen. Das Wachstum ist ein stark kinetisch geprägter Vorgang. Allerdings ist eine Charakterisierung der Kinetik von der ersten Bildung von Clustern, über methastabile Keime (die Phasenumwandlungen und Symmetriebrüchen aufweisen können), zu Kristallen und deren Wachstum hochgradig komplex.

Eine Vorhersage von Co-Kristallen, die wesentlich komplexere Systeme gegenüber den Reinstoffen darstellen, ist daher nahezu unmöglich. Diese Vorhersage ist allerdings zwingend nötig, um Energien abzuschätzen und zu vergleichen und die Möglichkeit der Bildung eines Co-Kristalls einzuschätzen. Zusätzlich könnte sich ein kinetisch stabilisierter Co-Kristall bilden, der nicht zwingend notwendig thermodynamisch stabilisiert sein muss.

Zur Planung und für eine möglichst erfolgreiche Co-Kristallisation wird weiterhin chemische Intuition ein wichtiger Faktor bleiben.

2.2 Theoretische Vorauswahl

Eine theoretische Annäherungsweise an die Wahl eines Gemisches zur Co-Kristallisation ermöglicht die Kristallkonstruktion.⁴ Hierzu wird ein gesuchtes Zielmotiv mit Hilfe von Datenbankrecherchen und mit dem Wissen über zuvor charakterisierte Interaktionen entwickelt. Diese Wechselwirkungen werden durch statistische Untersuchungen der in der *Cambridge Structural Database* (kurz *CSD*) gespeicherten Strukturen als Motive und Synthone erhalten.⁵

Die intermolekulare Wechselwirkung steht dabei im Zentrum der theoretischen Annäherungsweise zur Planung neuer Kristalle. Als gut klassifizierte und charakterisierte Interaktion gilt die Wasserstoffbrücke.^[33-37] Ihre Flexibilität und energetische Stärke lässt sie zum idealen Bindeglied zwischen Molekülen werden.^[36]

Die Bildung von Wasserstoffbrücken in Kristallen organischer Substanzen folgt dabei vier Faustregeln.

- Alle verfügbaren aciden Wasserstoffatome in einem Molekül werden zur Bildung von Wasserstoffbrücken im Kristall genutzt.^[38]
- Alle guten Akzeptoren werden für Wasserstoffbrücken genutzt, wenn Wasserstoffdonoren vorhanden sind.^[39]
- Bevorzugt bildet sich die Wasserstoffbrücke im Kristall zwischen dem stärksten Wasserstoffdonor und dem stärksten Akzeptor.^[37]
- Sechsring-Strukturen aus intermolekularen Wechselwirkungen werden bevorzugt.

Es sei allerdings angemerkt, dass es zu viele Ausnahmen gibt, um diesen Faustregeln allzu viel Gewicht beizumessen.

Gleichzeitig zeigen diese Regeln und die Natur der Wasserstoffbrücke ein Problem als Auswahlkriterium für Mischungen. Viele funktionelle Gruppen besitzen sowohl Donor- wie auch Akzeptor-Eigenschaften. Die Stärke und Ausprägung dieser Donor- und Akzeptor-Charakteristika bestimmen dabei die Kristallisation und die Ausrichtung der Moleküle im Kristall maßgeblich.

⁴ Die originale Definition lautet: *Crystal engineering is the understanding of intermolecular interactions in the context of crystal packing and in the utilisation of such understanding in the design of new solids with desired physical and chemical properties.*^[7]

⁵ Synthone werden nach G.R. Desiraju als „...Struktureinheiten in Supramolekülen, die über bekannte oder entworfenen Syntheseschritte durch intermolekulare Wechselwirkungen gebildet und/oder zusammengesetzt werden können“ definiert.^[32]

Es wird in Folge zwischen Synthonen, die diskrete Interaktionen zwischen einzelnen Atomen mit begrenzten Winkel- und Abstandsbereichen beschreiben, und Motiven, die sich über mehrere Moleküle erstrecken, unterschieden.

Funktionelle Gruppen, die starke Wasserstoffbrücken sowohl als Donor wie auch als Akzeptor ausbilden, sind deswegen keine idealen Partner zur Co-Kristallisation. Sie können homomolekulare Interaktion favorisieren und damit die Bildung eines Co-Kristalls verhindern.

Die Carbonsäuregruppe bildet als Beispiel typische Dimer- oder Catemer-Synthone aus.^[40] Die OH-Gruppe der Säure ist bei diesen Synthonen Wasserstoffbrückendonator. Die Carbonylgruppe der Säure dient als Akzeptor. Die Strukturen der Säuren werden daher von der starken $\text{OH}\cdots\text{O}$ Wasserstoffbrücke dominiert.^[41] Eine erfolgreiche heterogene Kristallisation mit einem chemischen Partner muss zunächst diese homomolekulare Bindung überwinden. Eine Co-Kristallisation kann hier selbst zur Trennung unterschiedlicher Säuren genutzt werden.

In einer Mischung organischer Säuren neigt jeweils die Säure mit dem niedrigsten pK_s -Wert zur Co-Kristallisation.^[36] Der pK_s -Wert kann zur Einschätzung der Stärke der Wasserstoffbrücke in der Mischung der Säuren genutzt werden.⁶ Ein geringer pK_s -Wert entspricht dabei einer schwächeren Interaktion zwischen den Säuremolekülen. Dies ist wiederum ein Indiz dafür, dass die homomolekularen Interaktionen für eine Erfolg versprechende Co-Kristallisation nicht zu stark sein dürfen. Substanzen mit schwachen homomolekularen Wechselwirkungen, welche starke heteromolekulare Interaktionen eingehen können, sind für eine aussichtsreiche Wahl zu bevorzugen. Funktionelle Gruppen, die eine unterschiedlich starke Ausprägung bei ihrer Donor- bzw. Akzeptor-Funktionalität aufweisen, sind ebenfalls von großem Nutzen.

Wie bei den Carbonsäuren, gibt das Verhalten der Mischungen in anderen Aggregatzuständen Hinweise auf mögliche Co-Kristalle. Unbegrenzte Löslichkeit ohne Mischungslücken der beiden Substanzen im flüssigen Zustand kann als Fingerzeig für später Interaktionen auch in der festen Phase dienen. Allerdings sind selbst starke Wechselwirkungen in flüssiger und gasförmiger Phase keine Garantie für die Bildung eines Co-Kristalls. Als Beispiel sind bei CO_2 im überkritischen Zustand gut charakterisierte Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe (EDA-Komplexe) bekannt.^[42-50] Diese Komplexbildung von CO_2 wird sowohl zur Alkohol-Gruppe wie auch zu den verschiedensten anderen funktionellen Gruppen, beobachtet und beschrieben. Bisher war es allerdings nicht möglich, einen Co-Kristall zu erhalten.^[51]

⁶ Ein wichtiger Parameter für die Co-Kristallbildung ist die pH-Differenz zwischen den beiden Partnern. Bei einer Differenz > 3 wird ein Salz gebildet.

2.3 Methoden zur experimentellen Überprüfung

Mit Hilfe der Kristallkonstruktion als Methode und dem Mischungsverhalten in weiteren Aggregatzuständen als Indiz können potentielle Systeme zur Co-Kristallisation gewählt werden. Benötigt wird eine Methode, mit der die kristallisierten Feststoffe möglichst unkompliziert und schnell auf ihre Zusammensetzung und Eigenschaften überprüft werden können.

Eine Methode die ein einfaches, umfassendes und erfolgreiches Mischungs-*Screening* von Zweikomponentensystemen ermöglicht, ist bisher allerdings nicht bekannt. Viele der bekannten Vorgehensweisen sind auf bestimmte Temperaturbereiche begrenzt oder liefern nur ungenügende Daten. Außerdem sind die Meisten sehr arbeits- und zeitintensiv. Vollständige Daten werden, wie im Kapitel 1 beschrieben, durch die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse erhalten. Eine genutzte, ideale Methode sollte deshalb kristalline Feststoffe erzeugen oder einfache Verfahren zur Kristallisation von Co-Kristallen erschließen. Eine Analyse ist prinzipiell durch Anfertigung von Zweikomponenten-Schmelzdiagrammen möglich. Ein vollständiges Diagramm liefert Daten über vielversprechende Mischungsverhältnisse zur Einkristallzucht. Ein gutes Beispiel für die Anwendung von Phasendiagrammen in der Kristallographie ist die Studie von Hydraten^{7 [52-54]}. Das System Ethanol und Wasser wurde zu diesem Zweck mit Hilfe der *DSC (Differential Scanning Calorimetry)* untersucht. Auf Grundlage der (in der Literatur beschriebenen) Messungen sind mehrere Hydrate zu unterscheiden. Bisher war es jedoch nicht möglich auswertbare Einkristalle dieser Hydrate zur Strukturaufklärung zu erhalten. Dies weist auf die Mängel der Methode zur Co-Kristall-Gewinnung für eine folgende Einkristallstrukturbestimmung hin. Aus den Diagrammen ist nicht zu entnehmen, ob ausfallende Feststoffe z. B. kristallin sind, ob Kristalle in auswertbarer Größe entstehen oder ob entstandene Feststoffe thermodynamisch und kinetisch stabil sind. Die *DSC* liefert darüber hinaus nur genaue Daten über die Schmelzpunkte und die Enthalpie des Phasenübergangs der ausgefallenen Mischungen. Kristallisation und flüssig-feste Phasengemische sind schwer zu analysieren.

Darüber hinaus ist die Aufnahme und Anfertigung eines vollständigen Diagramms, (mit möglichst vielen *DSCs* unterschiedlicher Mischungsverhältnisse) zeitaufwendig.

⁷ Hydrate sind Kristallstrukturen mit Wassermolekülen und sollen hier per Definition vom Begriff Co-Kristall unterschieden werden.

Vereinfachend und zeitsparend lässt sich die Bildung eines Co-Kristalls mikroskopisch beobachten.^[55]

Die Thermomikroskopie ermöglicht einen Einblick in das Schmelzdiagramm eines Zweikomponentensystems. Es wird hierzu die Grenzfläche zweier miteinander verschmolzener Feststoffe bei verschiedenen Temperaturen beobachtet. In der zusammengeschmolzenen Phase stehen die Konzentrationen der beiden Komponenten in wechselseitiger Abhängigkeit, wie in Abbildung 3 gezeigt.

Die Probe wird während der Messung gleichmäßig temperiert. Sind in dem beobachteten Temperaturbereich zwei niedrig schmelzende Phasen im zusammengeschmolzenen Bereich zu beobachten, deutet dies auf zwei eutektische Punkte und damit auf einen

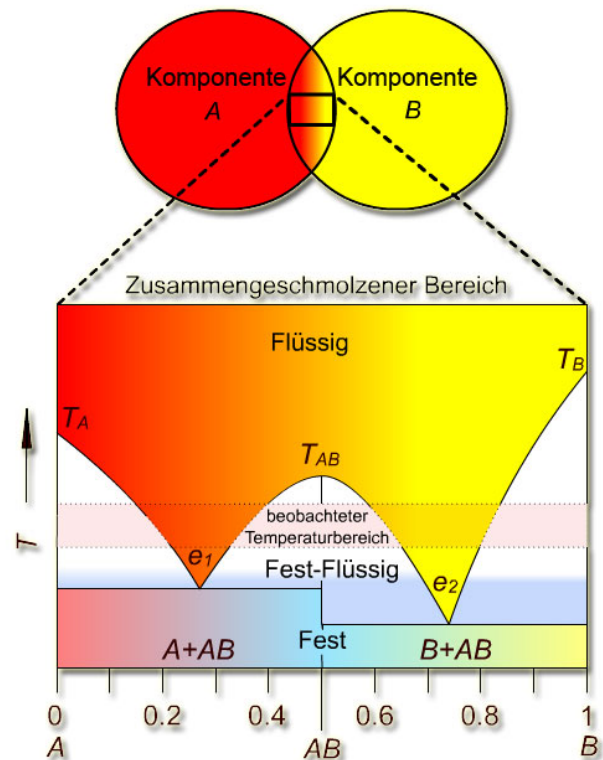


Abbildung 3: Zweistoff Schmelzdiagramm. Im beobachteten Temperaturbereich sind zwei flüssige Bereiche oberhalb der Eutektischen Punkte e_1 und e_2 ersichtlich.

Temperaturbereich, in dem sich ein Co-Kristall bildet, im Schmelzdiagramm hin (siehe zur Verdeutlichung den in der Abbildung 3 skizzierten beobachteten Temperaturbereich).

Dieses Vorgehen liefert schnelle Ergebnisse, ist allerdings stark von den Eigenschaften der untersuchten Stoffe abhängig. Bedingung für eine thermomikroskopische Untersuchung ist ein Phasenübergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand. Diesen Übergang müssen die Proben in einem durch die Untersuchungsmethode limitierten Bereich von Druck und Temperatur aufweisen. Bei Normalbedingung gasförmige Stoffe sind schwer zu handhaben. Weiterhin sind nur optisch beobachtbare Eigenschaften des Co-Kristalls zu ermitteln.

Viele weitere Methoden zur Mischungsuntersuchung werden heute angewendet. Spektroskopische Untersuchungen, besonders die *Raman*-Spektroskopie oder die Pulver-Diffraktometrie (bei der Mischung verrieben werden), sind hier zu erwähnen.

Weiterführende Informationen gibt, wie schon geschildert, die Kristallstrukturanalyse. Diese Analysenmethode ist prinzipiell bei allen Temperaturen möglich.^[56] Feststoffe können als Mischung gelöst und aus dieser Lösung als Co-Kristall gezüchtet und anschließend gemessen werden. Zur Zucht von benötigten Einkristallen aus Flüssigkeitsmischungen wurde die Methode der *cryo in situ* Kristallisation entwickelt.^[57] Hierzu wird eine vorher angesetzte Mischung in einer Kapillare eingefroren (siehe Abbildung 4). Das meist polykristalline Endprodukt wird anschließend lokal mit einem *IR*-Laser aufgeschmolzen. Diese Schmelzzone wird analog dem Zonenschmelzverfahren entlang der Kapillare bewegt. Im Idealfall lässt sich somit ein Kristall mit ausreichender Größe und Qualität für die Datensammlung erzeugen. Dieselbe Methode kann auch mit flüssig/gasförmigen Lösungen durchgeführt werden. Dazu wird in eine vorher mit Flüssigkeit gefüllte Kapillare ein Gas sublimiert.

Die hier genutzte Anlage ist in Abbildung 2 skizziert. Aus einem mit kondensiertem Gas gefüllten Vorlagegefäß (siehe Skizze rechts) wird das Gas in eine vorher evakuierte und mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kapillare sublimiert (siehe Skizze mittig/links). Durch die Anwendung auf einen weiten Temperaturbereich und unterschiedliche Aggregatzustände und aufgrund der Fülle der Daten ist die *in situ* Kristallisation mit Strukturanalyse zwar keine schnelle, aber doch eine höchst vielfältige Methode. Aus diesem Grund eignet sie sich vorzüglich zur Betrachtung der hier beschriebenen Systeme.

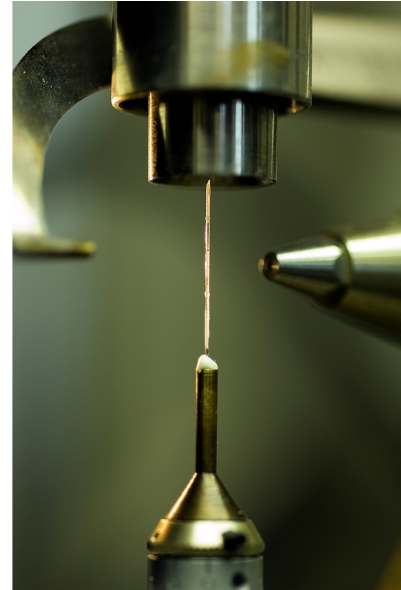


Abbildung 4: Blick auf die Kapillare auf dem Diffraktometer

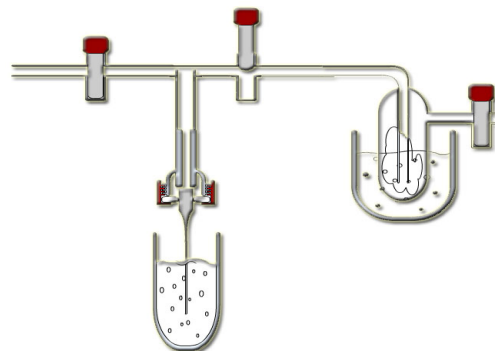


Abbildung 5: Vakuumanlage (oben) und Skizze der Anlage zur Befüllung von Kapillaren mit bei Normalbedingungen gasförmigen Stoffen

3 Auswahl der Substanzen

Die Wahl der Wasserstoffbrücke als favorisierte Wechselwirkung erlaubt die Nutzung einer Vielzahl an verschiedensten organo-chemischen funktionellen Gruppen. Dabei sollten nicht gleichzeitig starke Donor- und Akzeptor-Funktionalitäten im Molekül enthalten sein (siehe Kapitel 2.2). Auch mit dieser geringen Einschränkung ist die Menge an verfügbaren Wasserstoffbrücken-Bildnern weiterhin zu zahlreich. Weitere Spezifikationen sind daher für eine erfolgreiche Wahl zwingend notwendig. Im Idealfall sollte sich eine Beschränkung aus dem Charakter der gewählten Interaktion ergeben. Eine grobe Skizzierung der Eigenschaften der Wasserstoffbrücke ist aus diesem Grund lohnend.

Die Wasserstoffbrücke besitzt eine weitgehend lineare Ausrichtung.^[58] Selbst die schwache Brücke gilt dabei als lokaler als andere schwach attraktive intermolekulare Interaktionen. Abhängig von der Stärke der Beziehung ist eine Abweichung vom idealisierten 180° A-H \cdots D Winkel möglich. Überdies zeichnet sich die Distanz d (Abstand zwischen Proton und Donoratom) ebenfalls durch eine Abhängigkeit von der Stärke der Interaktion aus. Nach *Steiner* sollte der Winkel jedoch nicht den Wert von 110° unterschreiten und der Abstand d nicht größer als $3,2 \text{ \AA}$ sein.^[41] Der Bezug der energetischen Ausprägung zur geometrischen Ausrichtung hilft bei einer Klassifikation der Wechselwirkungen in energetisch starke, mittlere und schwache Wasserstoffbrücken.

Die starke Wasserstoffbrücke bildet eine weitgehend kovalente inter- oder intramolekulare Bindung aus. Hierbei sind Protonentransfer bzw. Tautomerie-Effekten möglich. Der kovalente Charakter der Brücke ist anhand der nahezu gleichlangen Bindungslänge von Proton zum Akzeptor wie ebenso zum Donoratom auszumachen. Der Brückenwinkel, der durch Akzeptor-, Wasserstoff- und Donoratom aufgespannt wird, beträgt $180^\circ \pm 5^\circ$ und die Bindungsenergie der Brücke ist bis $168 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ groß. Der typische H \cdots A Abstand beträgt zwischen $1,2$ und $1,5 \text{ \AA}$.^[59]

Die moderate bzw. mittelstarke Wasserstoffbrücke ist in ihrer Natur eher elektrostatisch als kovalent geprägt. Der Brückenwinkel weicht weiter vom idealen 180° Winkel ab (bis zu 50°). Der H \cdots A Abstand (d) beträgt zwischen $1,5$ und $2,2 \text{ \AA}$.

Die schwache Wasserstoffbrücke ist eine rein elektrostatische Interaktion. Ihr Brückenwinkel beträgt 90 bis 150° , die Abstände betragen zwischen $2,3$ und $3,2 \text{ \AA}$ und die Bindungsenergie ist kleiner $59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[59]

Für eine Co-Kristallisation bevorzugt genutzte Substanzen sollten nur schwache homomolekulare Wechselwirkungen im Reinstoff aufweisen. Die Wechselwirkungen im geplanten Co-Kristall sollten dahingegen stärker sein.

Wasserstoffbrücken Donor- und Akzeptor-Funktionen sollten, wenn sie nebeneinander vorliegen, energetisch stark unterschiedlich ausgeprägt sein. Bessere Bedingungen liegen bei funktionellen Gruppen vor, die nur Akzeptor- oder Donor-Funktionalitäten aufweisen. Abschließend sollten sie bevorzugt heteronukleare Wasserstoffbrücken aufbauen.

Eine funktionelle Gruppe, die im Reinstoff schwache Wechselwirkungen zu sich selbst aufbaut und dazu nur Wasserstoffbrücken-Akzeptor-Funktionalität aufweist (unter Vernachlässigung möglicher acider Wasserstoffatomen an Nachbaratomen), ist die Carbonylgruppe.

3.1 Die Carbonylgruppe

Die Carbonylgruppe ist ein guter Wasserstoffbrückenakzeptor. Als Beispiel werden sowohl die $\text{O-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ wie auch die $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ Wechselwirkung zu den mittelstarken Wasserstoffbrücken gezählt.^[34] Die Bindungsenergien dieser Interaktionen liegen dabei zwischen 17 und 63 kJ/mol. Ihr Einfluss auf die Kristallpackung sollte daher ausgeprägt sein.

Eine Wechselwirkung, die im energetischen Bereich der schwachen Wasserstoffbrücke liegt und somit bei der Strukturbildung mit dieser konkurriert, ist die Carbonyl-Carbonyl-Interaktion.^[65;66] Diese kann in Strukturen, in denen sonst nur sehr schwache Wasserstoffbrücken gebildet werden könnten, diese Brücken inhibieren.

Prinzipiell sind in der Literatur^[65] drei verschiedene Synthone bekannt (siehe Abbildung 6). Bei allen Synthonen interagiert das nucleophile Sauerstoffatom der Carbonylgruppe mit dem elektrophilen Kohlenstoffatom einer weiteren Gruppe.

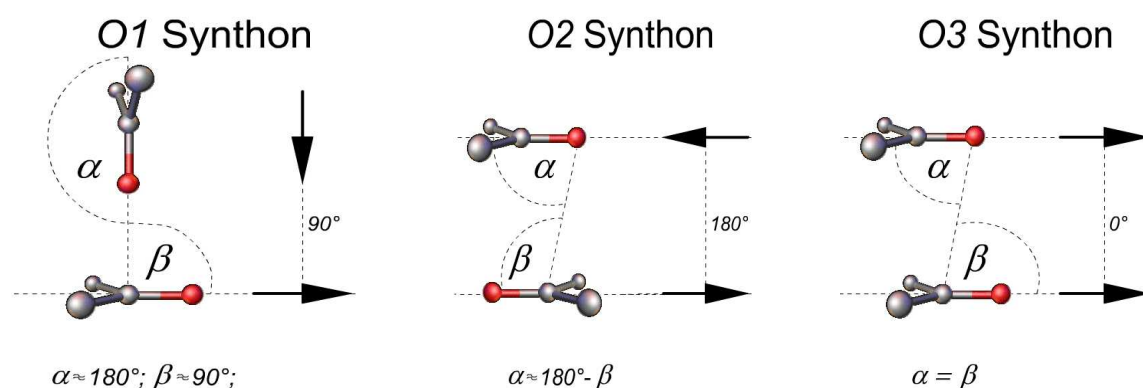


Abbildung 6: Die drei Synthone der Carbonylfunktion mit Winkel α und β , und ihrer Winkelfunktionen. Rechts neben den Synthonen sind die Winkel, die sich aus den Ausrichtungen der Moleküle ergeben, skizziert.

Das O1 Synthon zeichnet sich durch eine senkrechte $\text{CO}\cdots\text{C}$ Interaktion aus. Im O2 Synthon besteht ein Kontakt⁸ zwischen allen Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen der Carbonylgruppen beider Moleküle. Die Wechselwirkung ist damit „zwei-gegabelt“ (*bifurcated*, nicht eingezeichnet in Abbildung 6). Die Moleküle sind dazu antiparallel ausgerichtet. Das O3 Synthon beschreibt eine parallele, versetzte Interaktion.

⁸ Es soll zwischen Wechselwirkungen und Kontakten unterschieden werden. Kontakte sind im Folgenden als starke inter- oder intramolekulare Beziehungen zwischen Atomen definiert, bei denen der Abstand zwischen den Atomen meist kleiner oder gleich der Summe der *van der Waals* Radien ist. Die Begriffe Wechselwirkung und Interaktion sollen hingegen übergreifend, also auch auf schwächere Beziehungen, genutzt werden.

Untersuchungen auf Grundlage von *CSD*-Recherchen lassen erkennen, dass das *O2*-Synthon statistisch signifikant bevorzugt gebildet wird.^[51] Zusätzlich werden im Vergleich zu den anderen Synthonen kleinere $O\cdots C$ Distanzen ausgebildet. Aus diesen Gründen ist beim Synthon *O2* eine energetisch relativ höhere Stabilität zu erwarten.

Bei der Auswahl eines Co-Kristallisationspartners sollte darauf geachtet werden, dass die Wasserstoffbrücke gegenüber der Carbonyl-Carbonyl-Wechselwirkung favorisiert gebildet wird.

Betrachtet man die *HOMO*-Orbitale der $C=O$ -Gruppe (siehe als Beispiel die *HOMO*-Orbitale des Acetons Abbildung 7) so sollten stärkere (die kovalente Bindungseigenschaften aufweisen) zu den besetzten freien Elektronenpaar-Orbitalen an den Seiten des Sauerstoffatoms gebildet werden. Die Wasserstoffatome in β -Position zum Carbonyl-Sauerstoff sind dazu nur sehr leicht acide. Ein starker Wasserstoffbrückendonator ist, solange keine weitere funktionelle Gruppe im Molekül vorliegt, somit nicht vorhanden.

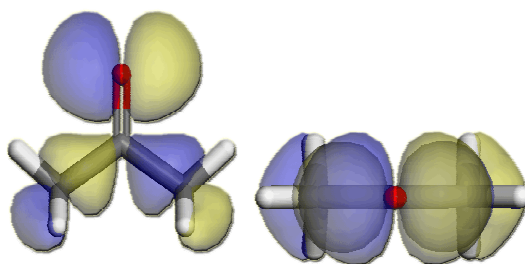


Abbildung 7: *HOMO*-Orbitale von Aceton

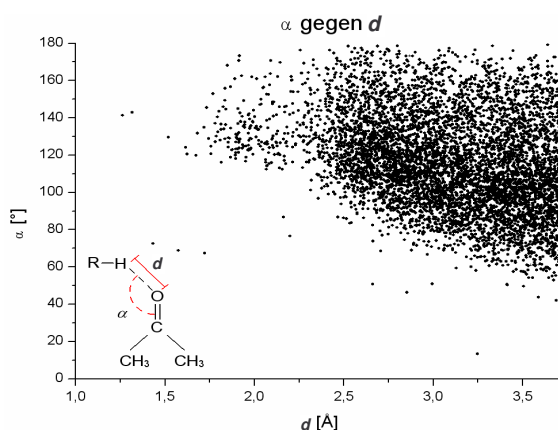


Diagramm 3: Der $C=O\cdots H$ -Winkel gegen die $O\cdots H$ (d) Distanz, bei Wasserstoffbrücken mit Aceton

Dass die beiden freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom Wasserstoffbrückenakzeptoren sind, kann auch in einer Statistik belegt werden. Dazu werden alle in der *CSD* gefundenen $C=O\cdots H$ Wechselwirkungen mit ihrem Winkel (0 bis 180°) gegen ihre Distanzen d (1 bis $3,75 \text{ \AA}$) aufgetragen (siehe Diagramm 3). Mit dem Diagramm 3 ist belegt, dass der bevorzugte Winkel für kurze Wasserstoffbrücken ($< 3,5 \text{ \AA}$) bei ca. 100 bis 130° liegt.

Mit der Einschränkung, dass gegenüber einer energetisch schwachen Wasserstoffbrücke eine Carbonyl-Carbonyl-Interaktion bevorzugt gebildet wird, ist die Carbonylgruppe ideal zur Planung von Co-Kristallen geeignet.

3.2 Die primäre Aminogruppe

Nach der Wahl der Carbonylgruppe als Wasserstoffbrückenakzeptor wird zur erfolgreichen Co-Kristallisation ein Wasserstoffbrückendonor benötigt. Dieser sollte, wie diskutiert, starke Interaktionen mit der Carbonylgruppe ausbilden. Da die Carbonylgruppen zwei Akzeptor-Funktionen aufweisen, wäre es überdies förderlich, wenn der Donor zwei acide Wasserstoffatome zur Brückenbildung besitzt. Diese Donor-Gruppe sollte allerdings keine starke Akzeptor-Funktion aufweisen, um die Co-Kristallisation nicht zu inhibieren.

Starke Wasserstoffbrücken zu Carbonylgruppen bilden, wie schon beschrieben, Alkohol- und Aminogruppen. Im Gegensatz zu den Aminen sind Alkohole jedoch auch gute Akzeptoren und weisen nur ein acides Wasserstoffatom auf. Die Aminogruppe ist daher für planbare Co-Kristalle dem Alkohol vorzuziehen.

Betrachtet man die *HOMO*-Orbitale (siehe als Beispiel Methylamin in Abbildung 8), so besitzt die Aminogruppe lediglich ein einsames Elektronenpaar, welches als Wasserstoffbrückenakzeptor fungieren kann. Die zwei Wasserstoffatome der primären Aminogruppe weisen jedoch gute Brückendonoren-Funktionalität auf.^[67-69]

Diese Brücken sind allerdings energetisch weniger stark als die der Alkoholgruppe, da eine geringere Acidität der Protonen vorliegt. Beide Protonen können als Wasserstoffbrückenbildner fungieren. Aus dem Diagramm 4 ist zu entnehmen, dass bei der Distanzverteilung ein kleines Maximum bei $d = 2,1 \text{ \AA}$ gebildet wird. Zwei weitere, größere Maxima ergeben sich bei $d = 2,9$ und $d = 3,2 \text{ \AA}$.

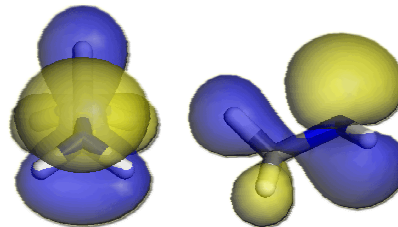


Abbildung 8: *HOMO*-Orbitale von Methylamin.

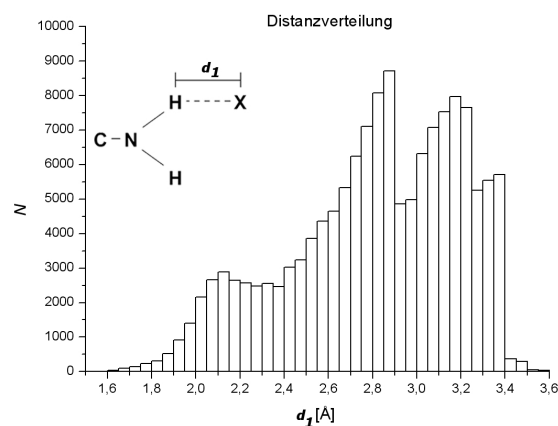


Diagramm 4: Distanzverteilung bei Wasserstoffbrücken zur Aminogruppe.

In den meisten Strukturen bildet sich allerdings nur eine starke Brücke aus, während das zweite Proton häufig eine schwächere Brücke mit größerer Distanz ausbildet (siehe Diagramm 5).^[70]

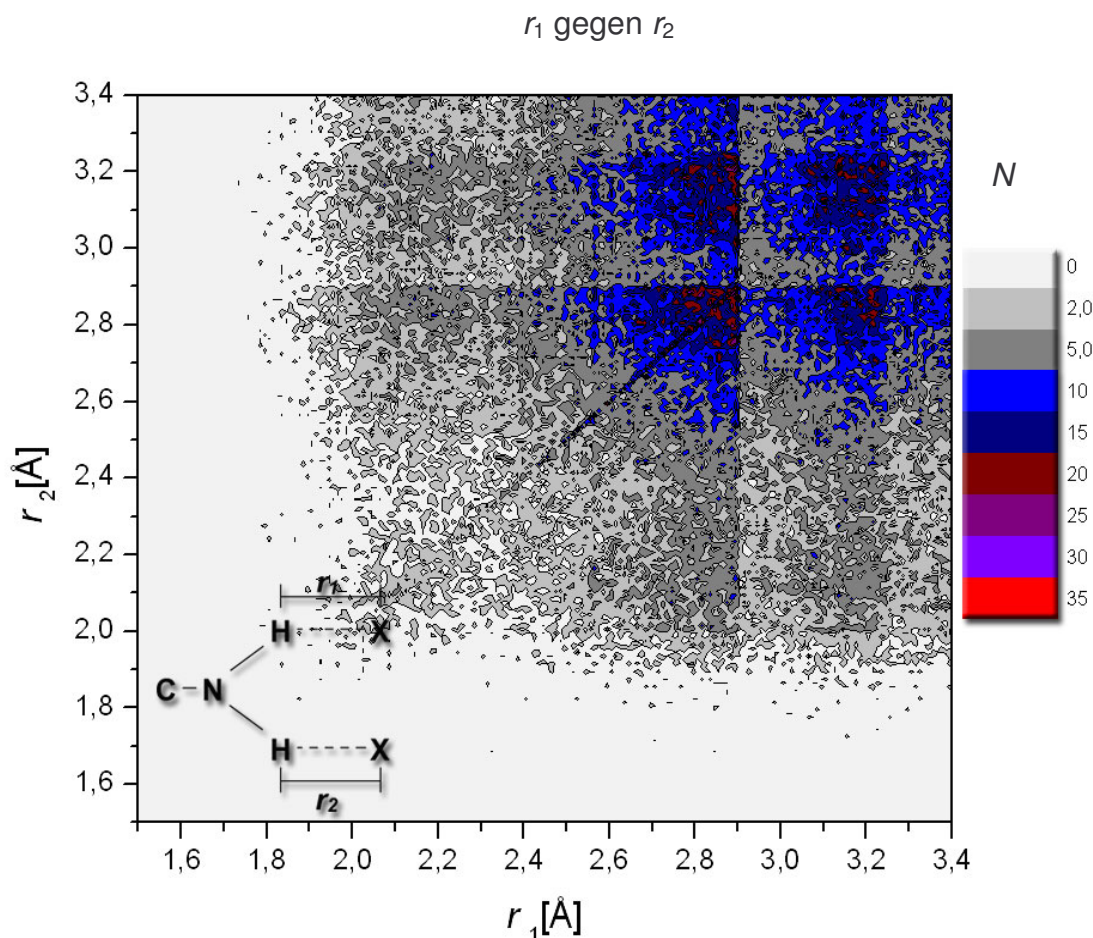


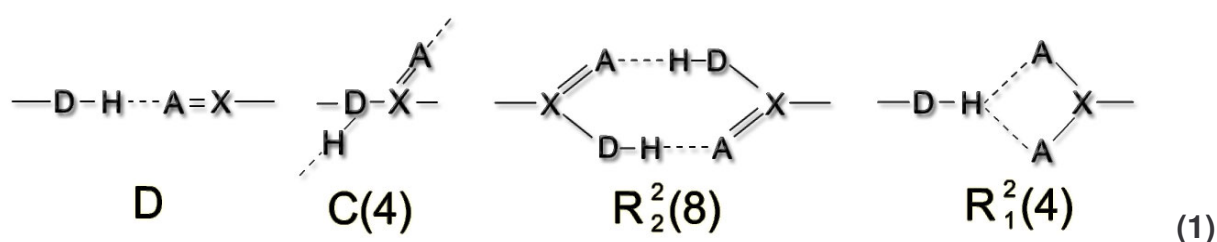
Diagramm 5: Statistische Betrachtung der Längen der beiden Wasserstoffbrücken einer Aminogruppe, gegeneinander aufgetragen.

Aus dem Diagramm 5 ist zu entnehmen, dass gleich lange Brücken (im Diagramm auf der Winkelhalbierenden) nur selten ausgebildet werden.⁹ Die vier stärker populierte Bereiche in dem Diagramm sind verknüpft mit den zwei Abständen von 2,8 bis 2,9 Å und ca. 3,2 Å. Diese Abstände scheinen bevorzugt gebildet zu werden. Nur in einem Bereich von < 2,8 Å zeigt sich eine Anhäufung auf der Winkelhalbierenden. Bei energetisch sehr starken Wasserstoffbrücken ist es somit möglich, dass sich die beiden Distanzen angleichen.

⁹ Bei Interaktionen, die gleichlange Kontakte zu einem Zentrum favorisieren, ist die Winkelhalbierende als diskrete Linie in analogen Diagrammen gut ersichtlich.^[51] In Diagramm 5 ist sie hingegen auf einen Bereich von 2,2 bis 2,4 Å beschränkt und weniger ausgeprägt.

3.3 Hypothetisches Synthon

Zur einfachen Unterscheidung und Beschreibung von Synthonen mit Wasserstoffbrücken ist deren Benennung nach der *Etter / Bernstein graf-set-notation* geeignet.^[35-37] Diese Notation besteht zunächst aus einem Buchstaben, der die gesamte Ausrichtung beschreibt. Hiefür werden die Buchstaben C für Ketten (*chain*), R für Ringe (*ring*), D für Dimer (*dimer*) und S für intramolekulare Wasserstoffbrücken genutzt. Hinter die Buchstaben werden zwei Zahlen gesetzt, die die Anzahl an Donoren und Akzeptoren beziffern. Abgeschlossen wird, in Klammer gesetzt, mit der Anzahl der beteiligten Atome an der gesamten Interaktion.



In **1** sind vier Beispiele der Notation nach *Etter* und *Bernstein* gegeben. Das abgebildete $R_2^2(8)$ -Synthon¹⁰ ist eins der vielseitigsten.^[71] In der CSD sind bis zu 80 unterschiedliche funktionelle Gruppen vorhanden, die dieses Synthon bilden.

Die oben gewählten funktionellen Gruppen (Carbonyl- und Aminogruppe) können ein $R_4^2(8)$ -Synthon im Co-Kristall bilden (siehe als Beispiel Abbildung 9).^[71] Die Besonderheit dieses Synthons ist, dass es aus vier Molekülen gebildet wird. Dieses Synthon hat sich in Berechnungen als besonders stabil erwiesen. Das in

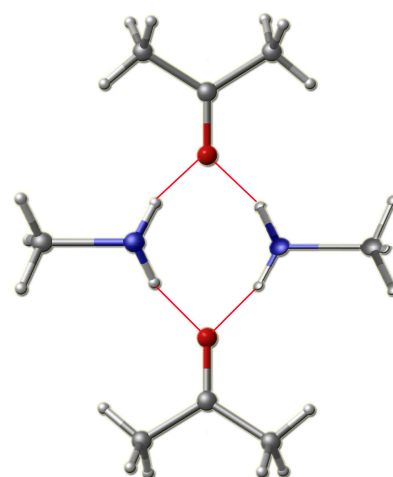


Abbildung 9: Beispiel für eine mögliche Interaktion zwischen Aceton und Methylamin

Abbildung 9 gezeigte $R_4^2(8)$ -Synthon von Aceton und Methylamin ist um 76 kJ stabilisiert (19 kJ pro Wasserstoffbrücke.^[71]). Als Vergleich wird das theoretisch berechnete $R_2^2(8)$ Dimer der Ameisensäure um 79 kJ stabilisiert (39,5 kJ pro Wasserstoffbrücke). Das gesamte Synthon wird damit über vier Brücken insgesamt ähnlich stark stabilisiert wie das energetisch sehr stabile $R_2^2(8)$ Dimer (der Ameisensäure) mit zwei Brücken.^[71]

¹⁰ Die *Etter* Notation soll in Folge genutzt werden, um Synthone eindeutiger zu klassifizieren.

4 Aceton

Nach Wahl der Akzeptor- und Donor-Gruppe müssen konkrete Substanzklassen gewählt werden. Zunächst sollte eine gute Löslichkeit der beiden Substanzen ineinander gewährleistet werden. Ein Lösungsmittel mit Carbonylfunktion ist Aceton. Die physikalischen und chemischen Charakteristika der Verbindung machen es zu einem idealen Stoff zur Co-Kristallisation.

In der CSD sind 5 Acetonstrukturen hinterlegt.¹¹ *D.R. Allan et al.* beschreibt in seiner Publikation vier dieser Strukturbestimmungen.^[66] Die Kristalle wurden bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen gebildet.

Insgesamt lassen sich auf Grundlage der Daten in der CSD zwei Gruppen von Strukturbestimmungen des Acetons unterscheiden. Die als stabil bezeichnete, orthorhombische Modifikation

wird bei der Kristallisation unter Normaldruck erhalten. In der CSD sind zwei Strukturen vorhanden, die diese Modifikation besitzen. Die Zelldaten und das Aufeinanderlegen der

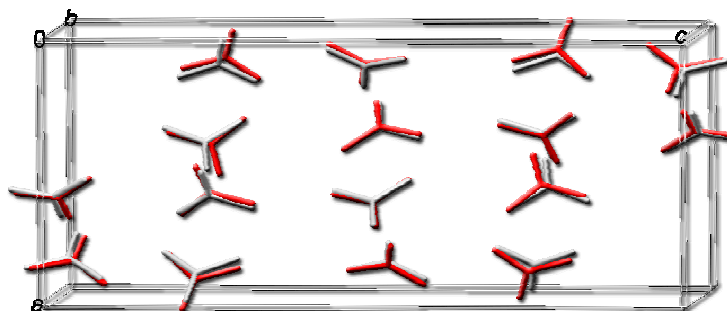


Abbildung 10: Übereinandergelegte Strukturen HIXHIF02 (rot) und HIXHIF03 (grau).

Kristallstrukturen legen nahe, dass beide Strukturen ein gleiches Polymorph des Acetons beschreiben (siehe Abbildung 10 und Tabelle 1).

Unterschiede in den Achsenlängen und die kleine Verschiebung in der Ausrichtung der Moleküle im Kristall, lassen sich durch Differenzen bei Temperaturen und Analysemethoden erklären (HIXHIF03: *Rietveld*-Verfeinerung aus hochauflösenden Pulverdaten, HIXHIF02: Einkristallstrukturanalyse).

Tabelle 1: Parameter der in der CSD vorhandenen stabilen Modifikation des Acetons

Refcode	Raumgruppe	Z	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Messbedingungen
HIXHIF02	<i>Pbca</i>	16	8,873(3)	8,000(4)	22,027(7)	150 K
HIXHIF03	<i>Pbca</i>	16	9,172(8)	7,761(8)	21,660(20)	110 K

¹¹

Siehe Refcodes: HIXHIF, HIXHIF01, HIXHIF02, HIXHIF03, HIXHIF05

Die stabile Kristallstruktur von Aceton weist die Synthone *O1* und *O2* (siehe Abbildung 11) auf. Mit 3,32 Å sind die *O2* Interaktionen um 0,11 Å kürzer als die *O1* Wechselwirkungen. Dies kann damit erklärt werden, dass die Wechselwirkungen im *O2* Synthon, wie oben diskutiert, energetisch stärker sind als im *O1* Synthon.

Weiter besteht eine Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe und den Wasserstoffatomen der Methylgruppen, die die Kristallstruktur zusätzlich stabilisiert.¹² Die C-H \cdots O Wasserstoffbrücke gilt jedoch als sehr schwach und wurde lange kontrovers in der Literatur diskutiert.^[72-74]

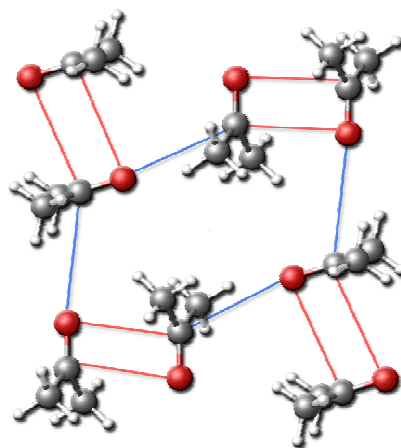


Abbildung 11: *O1* (blau mit einer Distanz von 3,43 Å) und *O2* (rot mit einer Distanz von 3,32 Å) Synthon im stabilen orthorhombischen Polymorph von Aceton

Die zweite Modifikation des Acetons wird als metastabil bezeichnet und wurde zunächst durch Kristallisation von Aceton bei 1,5 GPa und Raumtemperatur erhalten.

Zusätzlich lässt sie sich auch durch ein langsames Abkühlen unter die Kristallisationstemperatur von Aceton bei Normaldruck erhalten. Die metastabile Phase wandelt sich innerhalb von Stunden in die stabile Modifikation um.

Insgesamt sind drei Strukturen der metastabilen Phase in der CSD hinterlegt. In der Hochdruck-Form (HIXHIF) sind die Wasserstoffatome der Methylgruppen fehlgeordnet. In der Tieftemperaturstruktur konnten die Methylgruppen ohne Fehlordnung verfeinert werden. Die von *Huffman* hinterlegte Struktur (HIXHIF05) weist eine andere Raumgruppe auf als die beiden von *Alan* aufgenommenen Strukturen (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Parameter der in der CSD vorhandenen instabilen Modifikation des Acetons

Refcode	Raumgruppe	Z	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Messbedingungen
HIXHIF	<i>Cmcm</i>	4	6,122(1)	5,203(1)	10,244(3)	RT, 1,5 GPa
HIXHIF01	<i>Cmcm</i>	4	6,514(4)	5,416(1)	10,756(5)	160 K
HIXHIF05	<i>Pbcm</i>	4	6,393(1)	5,342(1)	10,733(3)	113 K

¹² Der O \cdots H Abstand beträgt 2,61 Å. Diese Distanz ist kleiner als die Summe der *van-der-Waals*-Radien (in nicht abgebildet) und wird daher als stabilisierender Kontakt gewertet.

Die Zellparameter lassen Ähnlichkeiten zwischen den Strukturen erwarten. Werden die Strukturen von *Huffmann* und die Tieftemperaturstruktur von *Allan* übereinander gelegt, so lassen sich diese Ähnlichkeiten auch in der Kristallstruktur erkennen (siehe Abbildung 12).

Eine Einteilung der Strukturen in verschiedene Polymorphe fällt schwer. Die drei angegebenen Strukturen könnten das gleiche Polymorph beschreiben, welches von verschiedenen Gruppen unterschiedlich analysiert und ausgewertet wurde.

In allen drei metastabilen Strukturen besteht eine Interaktion zwischen den Carbonylgruppen in Form eines *O3* Synthons (siehe Abbildung 13). Die Distanz zwischen den Carbonylgruppen in den Strukturen von *Allan* beträgt 3,6 Å. Alle Moleküle sind parallel zueinander ausgerichtet.

Die Acetonmoleküle sind in der Struktur von *Huffmann* gegeneinander gekippt (siehe Abbildung 13). Dadurch ergeben sich intermolekulare Abstände von 3,2 Å und 3,9 Å zwischen Sauerstoff- und

Kohlenstoffatomen. Durch die Verknüpfung der Carbonylgruppen durch das *O3* Synthon bilden sich Schichten parallel zur \overline{ab} Ebene, wobei diese Schichten gegeneinander antiparallel angeordnet sind.¹³

Die Instabilität dieser Aceton Modifikation lässt sich mit der relativen Schwäche der Wechselwirkungen im *O3* Synthons gegenüber denen in den Synthonen *O2* und *O1* und der C-H \cdots O Wasserstoffbrücken in der stabilen Form erklären.

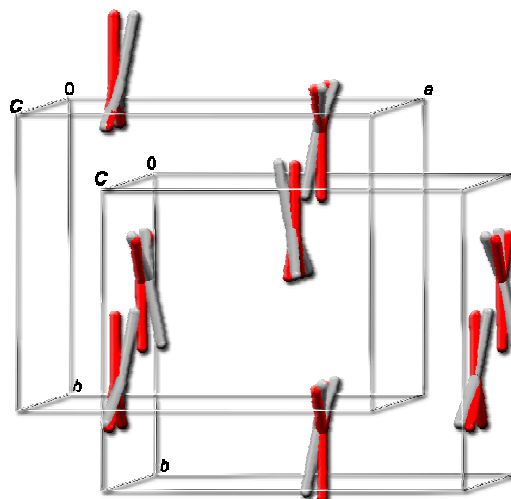


Abbildung 12: Übereinander gelegte Strukturen HIXHIF01 (rot) und HIXHIF05 (grau).

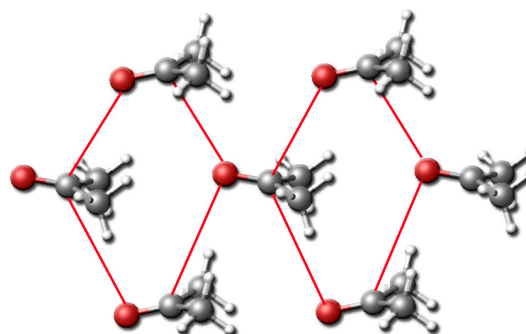


Abbildung 13: *O3* Synthon im metastabilen Polymorphs des Acetons (im HIXHIF05).

¹³ Um eine stringente Benennung von kristallographischen Ebenen zu gewährleisten und bei späteren Strukturen eine höhere Übersichtlichkeit zu ermöglichen, wird von der gängigen Benennung abgewichen.

4.1 Mehrkomponenten Kristallsysteme des Acetons

4.1.1 Aceton Hydrat

In der CSD sind insgesamt 2849 Strukturen hinterlegt, die Acetonmoleküle beinhalten. Im Grossteil der Fälle handelt es sich um sogenannte Solvents-Strukturen, bei denen das Acetonmolekül neben einem größeren Molekül ohne erkennbare intermolekulare Wechselwirkungen vorliegt.¹⁴ Es wird dabei größtenteils in Kavitäten eingeschlossen. Grund hierfür ist, dass eine Einlagerung des Lösungsmittels in kristallinen Feststoffen von Substanzen mit sterisch ‚voluminösen‘ Molekülen relativ häufig erfolgt.

Auch Netzwerke von kleineren Molekülen können Hohlräume bilden, in denen Acetonmoleküle eingeschlossen sind.¹⁵ Das eingeschlossene Gast-Molekül zeigt wiederum keine offensichtlichen Wechselwirkungen mit den ihn umgebenden Gitter-, oder Käfig-Molekülen. Einer der bekanntesten Bildner von Einschlussverbindungen bzw. Clathraten ist Wasser. Die Wassermoleküle werden durch Wasserstoffbrücken zu Käfigen vernetzt. Das eingeschlossene Molekül ist dabei meist fehlgeordnet.

Besonderes Interesse an diesen Hydrat-Clathraten wurde durch ihr Vorkommen geweckt. In den natürlichen Lagerstätten (wie zum Beispiel *off-shore* als Ablagerung in Ozeanen oder in permafrost Regionen) werden dabei meist kurzkettige organische Gase eingeschlossen.^[75] Die Einlagerung von Methan stellt eine bisher wenig industriell genutzte Erdgas-Ressource dar.

Diese Gashydrate bilden sich größtenteils in den drei Typen *SI*, *SII* und *SH*.^[76] Die drei Gittertypen sind durch das Gastmolekül stabilisiert und von dessen Größe und Form abhängig. Jede der drei Strukturen beinhaltet unterschiedliche Anzahlen und Geometrien der Wasserkäfige. Über diesen Unterschied lassen sich die drei Typen leicht klassifizieren.

¹⁴ Es liegen keine zusätzlich ersichtlichen attraktiven Kräfte über die *van der Waals*-Wechselwirkungen hinaus, zwischen den Molekülen vor. An jeder Position sind die intermolekularen Abstände zwischen zwei benachbarten Atomen der Moleküle größer als die Summe der *van-der-Waals* Radien.

¹⁵ Siehe als Beispiel die in der CSD hinterlegten Strukturen YAMSUA und LEMWOP.

Die Käfige werden aus Vierer-, Fünfer- und Sechseringen aufgebaut (Beispiel siehe Abbildung 14), wobei die Wassermoleküle verzerrt tetraedrisch verbrückt werden. Die

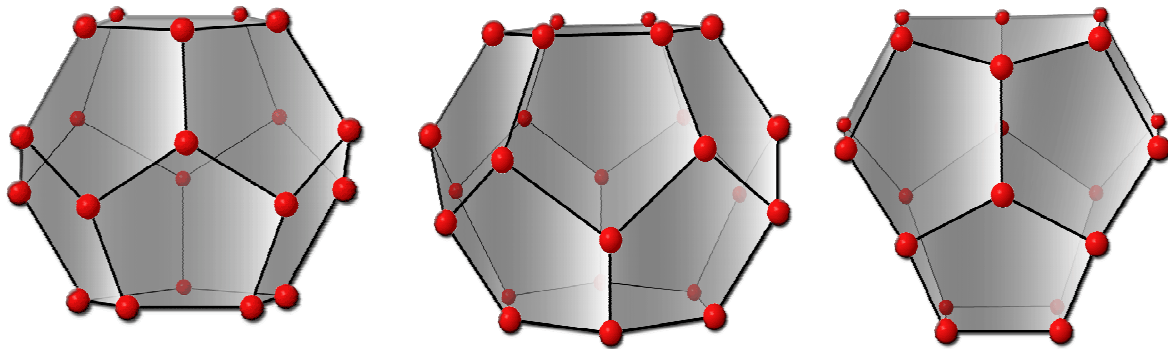


Abbildung 14: Drei Beispiele für Wasserkäfige in Gashydraten. Von links nach rechts: Dodecaeder (5^{12}), Tetrakaidekaeder ($5^{12}6^2$) und ein uneinheitlicher Käfig ($4^35^66^3$)

Anzahl der Ringe charakterisiert dabei den gesamten Käfig und kann durch eine Zahlensymbolik beschrieben werden. Dazu wird die Form des Rings und hochgestellt die Menge der Ringe im Käfig angegeben. Die drei Strukturen können durch diese Symbolik gut unterschieden werden. Der *SI* Typ besteht aus 5^{12} und $5^{12}6^2$, *SII* aus 5^{12} und $5^{12}6^4$ und die *SH* Struktur besteht aus 5^{12} , $4^35^66^3$ und $5^{12}6^8$ Käfigen.^[75] Die Strukturen *SI* und *SII* formen kubische Gitter mit den Raumgruppen *Pm3n* und *Fd3m*. *SH* formt eine hexagonale Kristallstruktur mit der Raumgruppe *P6/mmm*. Neben den drei natürlichen Strukturen sind noch weitere bekannt.^[77]

Das Gemisch Aceton und Wasser erlangte angesichts der Bildung vielfältiger Wasserstoffbrücken in der flüssigen Phase besondere Beachtung.^[78] Im festen Zustand hingegen konnten bisher jedoch keine Wasserstoffbrücken zwischen Aceton- und Wassermolekülen beobachtet werden.

Das Feststoffsystem von Aceton und Wasser wurde schon früh studiert. Im Jahre 1961 wurde von *A.S. Quist* und *H.S. Frank* ein Acetonhydrat beschrieben, welches *E. Cohen* und *C.J.G. van der Horst* 1938 fälschlich als weitere Modifikation von Eis gedeutet hatten.^[79;80]

Nähere Untersuchungen mit Hilfe von Neutronendiffraktion ergaben, dass das beschriebene Hydrat mit dem Verhältnis 1:17 (Aceton : Wasser) im Gittertyp *SII* kristallisiert (siehe Abbildung 15).^[81;82] Das Acetonmolekül befindet sich dabei in den größeren $5^{12}6^4$ Käfigen (Hexakaidecaeder).

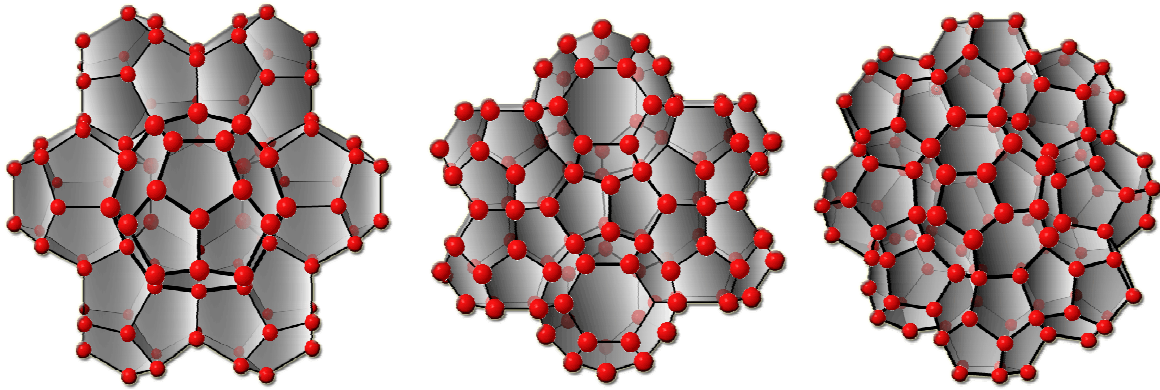


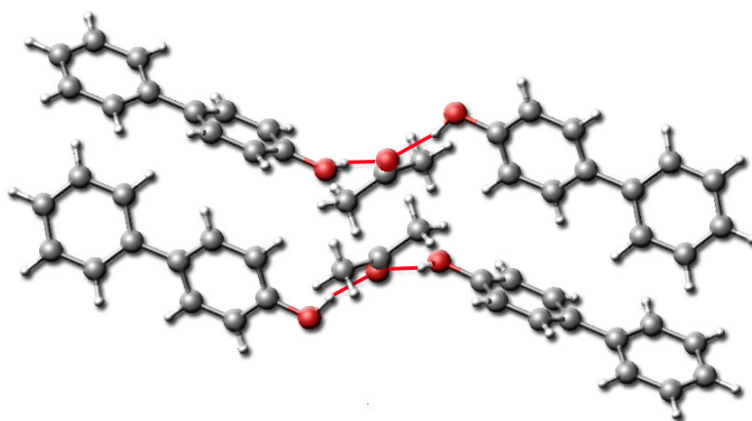
Abbildung 15: Ausschnitte aus den Kristallgittern der Gashydratstrukturen *SI*, *SII* und *SH* (von links nach rechts).

4.1.2 Niedermolekulare Co-Kristalle mit Aceton

Zur Studie bisher bekannte Co-Kristalle mit Aceton sollen Strukturen, in denen das Molekül mit weiteren kleineren Molekülen ($C_nH_mX_x$; $n < 15$) durch Kontakte verknüpft wird, betrachtet werden. Einige ausgewählte Beispiele sollen an dieser Stelle kurz diskutiert werden.

Im Co-Kristall von Aceton mit 4-Hydroxybiphenyl werden, wie angenommen, $O-H \cdots O$ Wasserstoffbrücken ausgebildet, die die Moleküle miteinander vernetzen (siehe Abbildung 16).^[83]

Die Wasserstoffbrücke zu den Sauerstoffatomen der Carbonylgruppe erfolgt in einem $OH \cdots O \cdots HO$ Winkel von $99,9^\circ$. Dieser Kontakt entspricht der oben besprochenen (siehe Kapitel



3.1) überwiegend kovalenten **Abbildung 16:** Interaktionen in FABZAJ10.

Interaktion mit den beiden freien Elektronenpaaren. Wie erwartet, werden beide Paare zur Verknüpfung genutzt.

Die Bildung des Co-Kristalls lässt darauf schließen, dass die gebildete $OH \cdots O \cdots HO$ Brücke energetisch gegenüber der Alkohol-Alkohol-Wechselwirkung stabilisiert ist. In den Polymorphen des Reinstoffkristalls von 4-Hydroxybiphenyl dominiert dieser $OH \cdots OH$ Kontakt neben den charakteristischen $C-H \cdots \pi$ Wechselwirkungen aromatischer Verbindungen.^[83] Dabei ist die Distanz zwischen den beiden Sauerstoffatomen (D) im Co-Kristall von $2,7 \text{ \AA}$ entscheidend kürzer als in den Reinstoff-Polymorphen ($D = 2,9 \text{ bis } 3,0 \text{ \AA}$). Ein weiterer Co-Kristall mit *para*-Dianilin (SARDIY) bestärkt die Annahme, dass bei 4-Hydroxybiphenyl heteromolekulare Interaktionen gegenüber homomolekularen favorisiert gebildet werden.^[84]

Die Tatsache, dass von beiden Substanzen (Aceton sowie 4-Hydroxybiphenyl) Polymorphe bekannt sind, ist ein Hinweis für deren energetisch relativ schwachen Wechselwirkungen im Reinstoffkristall. Eine bevorzugte Bildung von Co-Kristallen, in denen stärkere Wechselwirkungen ausgebildet werden, kann damit angenommen werden.

Ein weiterer guter Wasserstoffbrückendonator ist Chloroform, wegen des aciden Charakters des Wasserstoffatoms. Das Lösungsmittelgemisch Aceton und Chloroform zeichnet sich durch außergewöhnliche physikalische Eigenschaften bei Dampfdruck, Viskosität und dielektrischer Konstante aus. Zurückzuführen sind diese Eigenschaften auf starke Wasserstoffbrücken zwischen Chloroform und Aceton.^[34]

G. R. Desiraju und T. Steiner weisen auf die historische Bedeutung dieses Gemisches hin.

Zitat:

... The formal introduction of the weak hydrogen bond into chemical literature is, however, usually attributed to Glasstone (1937). It was long known that mixtures of chloroform with acetone or ether have abnormal physical properties, such as vapour pressures, viscosities and dielectric constants. Glasstone investigated such systems by polarization measurements on liquid complexes of haloforms with acetone, ethers and quinoline. He found that the molar polarizations of the mixtures are larger than those of the pure components, and this was explained by association of molecules by directional electrostatic interactions...

This idea was rapidly accepted by spectroscopists and by 1939, Gordy had already termed this interaction a hydrogen bond on the basis of IR evidence.

Die energetische Stärke dieser Brücken konnte durch viele weitere spektroskopische Methoden bestätigt und analysiert werden.^[85-88]

Basierend auf den in Kapitel 2.2 beschriebenen Regeln für Wasserstoffbrücken sollte sich ein Drei-Molekül-Komplex bilden. Die beiden freien Elektronenpaare dienen als Akzeptorgruppen, wie schon oben im Co-Kristall mit 4-Hydroxybiphenyl gesehen. In diesem hypothetischen Co-Kristall sollte das Molekül-Verhältnis von Aceton zu Chloroform 1:2 sein (siehe Abbildung 17). Der gezüchtete Kristall besitzt jedoch ein Verhältnis von 1:1. Es kann sich folglich nur eine Wasserstoffbrücke ausbilden.

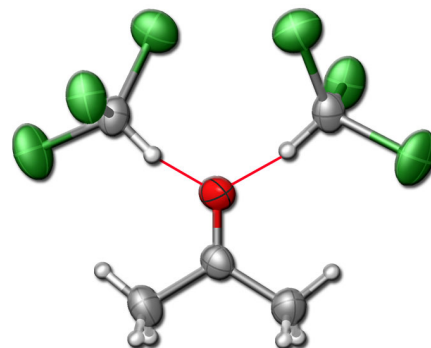


Abbildung 17: Theoretisches Trimer-Motiv im Co-Kristall Aceton und Chloroform

Die Struktur zeichnet sich durch einen Aceton-Chloroform-Zwei-Molekül-Komplex aus (siehe Abbildung 18). Die Wasserstoffbrücke (d) ist 2,2 Å lang. Das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe wird, wie erwartet, von der Seite verbrückt. Der Kontakt erfolgt somit zu einem freien Elektronenpaar. Die zweite Akzeptor-Funktion ist dabei ohne erkennbaren Kontakt isoliert.

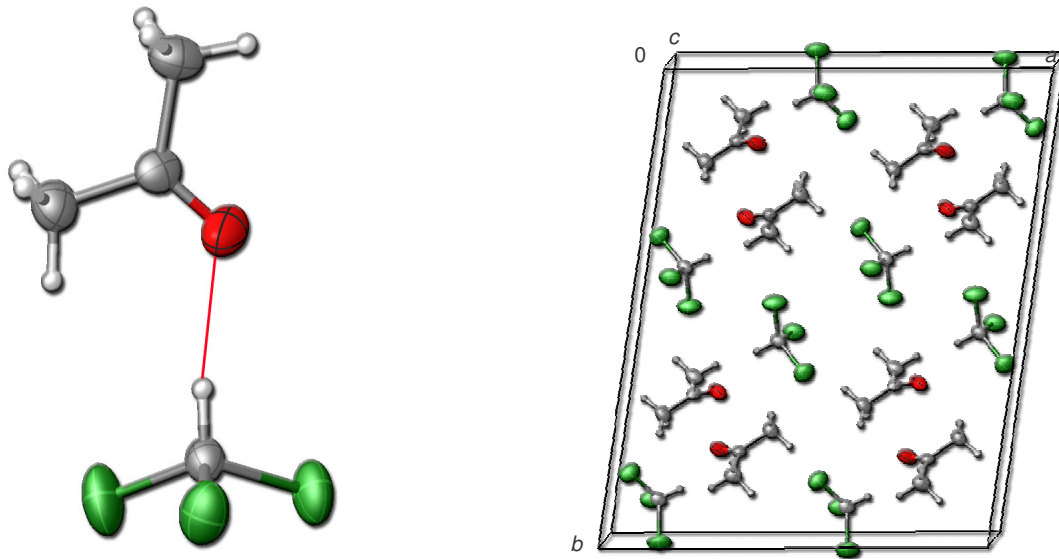


Abbildung 18: Aceton und Chloroform als Zwei-Molekül-Komplex im Co-Kristall (skizzierte Wasserstoffbrücke) (links) und Ausschnitt aus dem Kristallgitter des Aceton-Chloroform-Co-Kristall, Blick auf ac (rechts).

Die geringe Distanz zwischen dem Sauerstoffatom des Acetons und dem Wasserstoffatom des Chloroforms weist auf eine energetisch starke Wechselwirkung hin.

Im Gemisch aus Dimethylsulfoxid (DMSO) und Chloroform ist eine analoge Anordnung denkbar. Trotz mehrerer Experimente mit verschiedenen Mischungsverhältnissen konnte jedoch kein Co-Kristall erhalten werden.

In den bisher diskutierten Beispielen bildeten sich Motive und Ausrichtungen von Molekülen zueinander, die sich gut mit den vorher aufgestellten Thesen deckten. Dass dies nicht zwingend notwendig ist, zeigt ein weiteres Beispiel.

Besondere Bedeutung in Bezug auf die Auswahl potentieller Gemische zur Co-Kristallisation kommt der Lösung Aceton und Acetylen zu. Dieses System wird in der Industrie und Technik zum sicheren Transport und zur Inhibition der Polymerisation von Acetylen verwendet.

Basierend auf dem aciden Charakter des

Wasserstoffatoms des Acetylens ist eine Wasserstoffbrücke in einem möglichen Komplex wahrscheinlich. Zudem konnten verschiedene Komplexe bisher durch *IR*-Spektroskopie nachgewiesen werden.^[89-91]

Ein Co-Kristall mit mittelstarken Wasserstoffbrücken, die kovalente Bindungsanteile aufweisen, sollte nach dem bisherigen Wissen die in Abbildung 19 gezeigte Kettenstruktur aufweisen. In dieser Kettenstruktur sind alle Brücken direkt auf die freien Elektronenpaare des Carbonyl-Sauerstoffatoms ausgerichtet. Das Molekül-Verhältnis beträgt in diesem hypothetischen Motiv 1:1.

Tatsächlich wurden zwei Co-Kristalle mit den Mischungsverhältnissen Aceton zu Acetylen von 1:1 und 2:1 erhalten.^[92;93] Im

ersten Co-Kristall wird, wie vermutet, eine Kette gebildet. Gegenüber dem hypothetischen Motiv sind die Acetonmoleküle jedoch gekippt (siehe Abbildung 20). Durch diese Verzerrung können zwei verschiedene Wechselwirkungen unterschieden werden. Die Distanz der ersten Wasserstoffbrücke (d) beträgt 2,3 Å, und der $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HC}$ Winkel beträgt 161°. Erstaunlich ist, dass diese Wechselwirkung scheinbar keinen Kontakt zu den freien Elektronenpaaren aufweist.

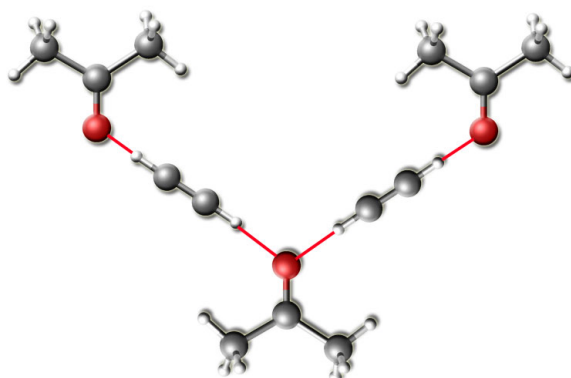


Abbildung 19: Theoretische Wasserstoffbrücke zwischen Aceton und Acetylen.

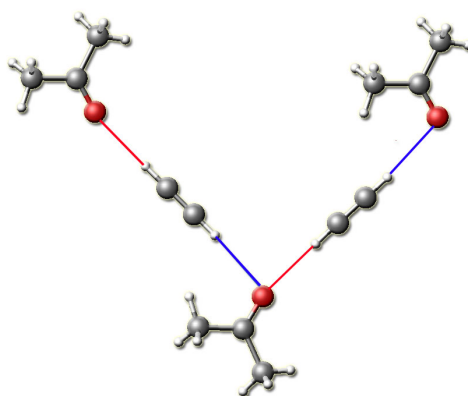


Abbildung 20: Interaktion im Co-Kristall von Aceton : Acetylen 1:1 (die zwei unterschiedlichen Wasserstoffbrücken sind skizziert).

Die $\text{H}\cdots\text{O}$ Distanz der zweiten Wechselwirkung (d) beträgt $2,5 \text{ \AA}$ mit einem $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HC}$ Winkel von 114° . Da hier eine Wechselwirkung zwischen Proton und freien Elektronenpaar möglich wäre, überrascht es, dass diese Wasserstoffbrücke länger als die vorangegangene ist. Diese Ausrichtung impliziert, dass der lineare Kontakt energetisch stabilisiert¹⁶ und damit bevorzugt gebildet wird.

Der zweite Co-Kristall mit dem Mischungsverhältnis von Aceton zu Acetylen von 2:1 enthält keinerlei Brücken zu den freien Elektronen-

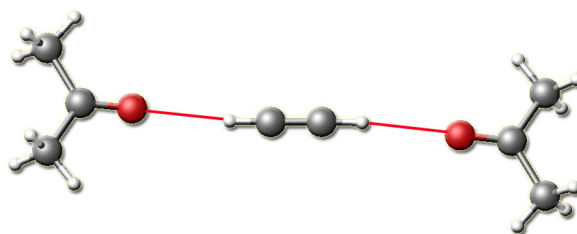


Abbildung 21: Interaktion im Co-Kristall Aceton Acetylen 2:1.

paaren. Es werden Drei-Molekül-

Komplexe gebildet, wobei die Acetonmoleküle nahezu linear durch das Acetylen verbrückt werden (siehe Abbildung 21).

Eine Wechselwirkung vom Proton zum freien Elektronenpaar lässt auf einen größeren kovalenten Bindungsanteil und damit auf eine stärkere Wasserstoffbrücke schließen. Wenn die leicht gekippte 1:1 Struktur durch diese Wasserstoffbrückenbildung stabilisiert wird, sollte sich dieses in den Gitterenergien widerspiegeln. Die 1:1 Struktur müsste daher gegenüber dem 2:1 Kristall stabilisiert sein.

In einer Kraftfeldberechnung der beiden Kristallgitter stellt sich die 1:2 Struktur jedoch als stabiler heraus. Die berechnete Nichtbindungsenergie im Gitter bei dem Verhältnis 1:1 beträgt $-109,9 \text{ kJ/mol}$, beim Verhältnis 2:1 beträgt sie $-172,9 \text{ kJ/mol}$.¹⁷ Für einen Vergleich muss, wie in Kapitel 2.1, die Anzahl der Moleküle am Aufbau des Motivs beachtet werden. So ergibt sich für den ersten Kristall eine Nichtbindungsenergie von $-54,9 \text{ kJ/mol}$ und für den zweiten eine Energie von $-57,6 \text{ kJ/mol}$.

Um eine genauere Betrachtung der Energien der beiden Kristallgitter zu ermöglichen, muss ihre Stabilisierung gegenüber den Sublimationsenergien ihrer Reinstoffkristalle untersucht werden.

¹⁶ Nachfolgend sollen alle attraktiven Kräfte, die sich meist durch Distanzen zwischen den Atomen der beschriebenen Molekülen kleiner als die Summe der *van-der-Waals* Radien auszeichnen, als *energetisch stabilisiert* beschrieben werden.

¹⁷ Die Details der Berechnung sind im Anhang (siehe Kapitel 12.2) zusammengefasst. Die Nichtbindungsenergie ist die Summe aller Energien, die nicht zur Bindung zwischen Atomen innerhalb von Molekülen genutzt wird.

Bei der Betrachtung der beiden Energiediagramme (siehe Diagramm 6) zeigt sich, dass der kristalline Feststoff mit dem Verhältnis von 2:1 Aceton zu Acetylen wesentlich weniger stabilisiert ist als der Co-Kristall mit dem Verhältnis 1:1.¹⁸

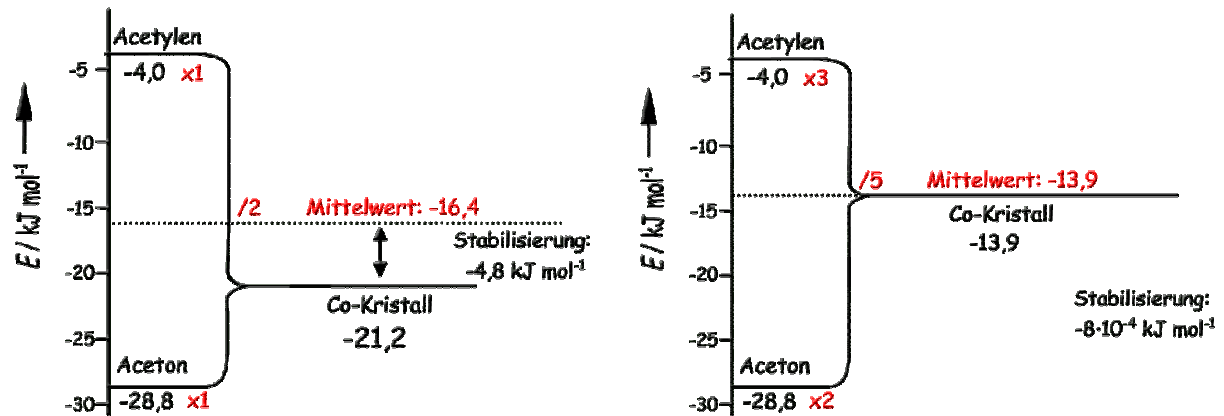


Diagramm 6: Theoretische Energiediagramme der Kristallisation von Aceton und Acetylen in den beiden bekannten Strukturen (links im Verhältnis 1:1 und rechts im Verhältnis 2:1).

Diese Berechnungen decken sich mit den vorherigen Überlegungen, dass ein 2:1 Komplex mit linearer Ausrichtung des Acetylenmoleküls auf die C=O-Gruppe (die rein elektrostatische Attraktion impliziert) energetisch schwächer sein müsste.

Eine Begründung, warum sich der scheinbar schwächer stabilisierte 2:1 Komplex bildet, ist nicht zu geben.

Als Fakt kann weiterhin von einer Favorisierung der Wasserstoffbrücke zu den freien Elektronenpaaren bei starken Donoren ausgegangen werden, wie sie schon in Kapitel 3.1 beschrieben wurde. Bei schwachen Wasserstoffbrückendonoren muss jedoch auch die Möglichkeit der nahezu vollständigen, ungerichteten elektrostatischen Interaktion, ohne oder mit sehr geringem kovalenten Anteil, in Betracht gezogen werden.

¹⁸ Das Verhältnis in den Diagrammen bezieht sich auf das bei der Berechnung vorliegende Verhältnis von Molekülen in einem ausgewählten Ausschnitt des Kristallgitters. Dadurch sind Abweichungen zu den Mischungsverhältnissen in den Komplexen möglich. Im konkreten Beispiel wurde ein Strukturausschnitt zur Berechnung genutzt, in dem ein 3:2 Verhältnis von Aceton- zu Acetylenmolekülen vorlag.

5 Primäre Amine

5.1 Allgemeine Packung durch Wasserstoffbrücken

Die häufigste Form der intermolekularen Wechselwirkung in Aminen ist, wie erwartet, die Wasserstoffbrücke. Analog zu den Alkoholen^[94;95] werden alle Protonen der funktionellen Gruppe, wenn möglich, zur Verbrückung genutzt. Grundvoraussetzung hierfür ist, dass keine sterische Hinderung vorliegt. Dabei werden jeweils zwei Bücken zu dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs aufgebaut. Der Stickstoff ist somit vierfach verbrückt. Diese Interaktionen führen unweigerlich zur Bildung von zweidimen-

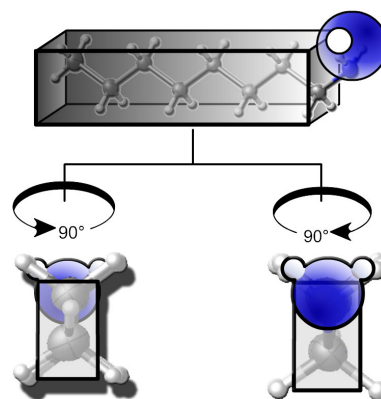


Abbildung 22: Symbolik für eine vereinfachte, idealisierte Diskussion der Wasserstoffbrücken in Amin-Strukturen.

sionalen Netzwerken. Die Netzwerke werden dabei durch die N-Atome aufgespannt. Zur Verdeutlichung dieser Netzwerke wird eine Symbolik, wie sie in Abbildung 22 dargestellt ist, eingeführt. Der aliphatische, meist langkettige Rest wird als grauer orthorhombischer Kasten, die Aminogruppe als blaue Kugel mit runden, weißen Aufsätzen für die Wasserstoffatome skizziert. Durch Kombination dieser Symbole kann eine ideale Vernetzung entwickelt werden (siehe Abbildung 23).¹⁹

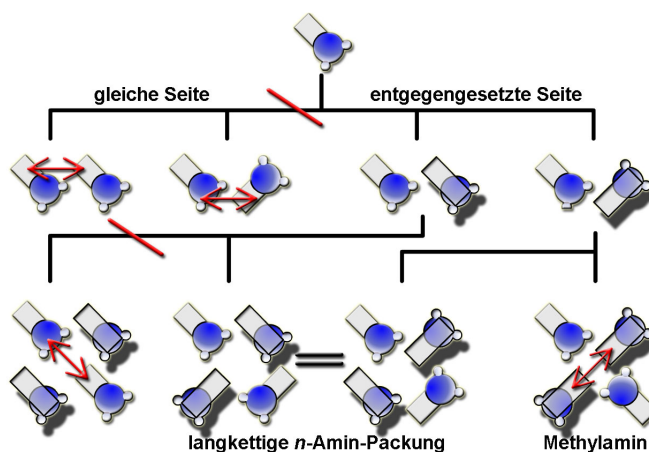


Abbildung 23: Verdeutlichung der Vernetzung der primären Aminogruppen. Dem Betrachter näher liegende Moleküle sind durch Schatten hervorgehoben. Rote Pfeile verdeutlichen repulsive Kräfte.

Wie in der vereinfachten Darstellung gezeigt, ist eine Zickzack Ausrichtung, bei denen die aliphatischen Reste abwechselnd oberhalb und unterhalb der Netzwerke angeordnet sind, sterisch bevorzugt. Bis auf Methylamin zeigen alle primären *n*-Amine diese Orientierung der Netze in ihren Kristallstrukturen.

¹⁹ Mit Schatten skizzierte Moleküle liegen vor der Papierebene. Moleküle ohne Schatten liegen unterhalb der Papierebene.

Durch das unausgeglichene Verhältnis von Donor- zu Akzeptor-Funktionalität (siehe Kapitel 3.2) sind jedoch nicht alle Wechselwirkungen einergetisch gleich stark. Dies ist gut an den unterschiedlichen Längen der Wasserstoffbrücken zu erkennen. Zum leichteren Überblick sollen die kürzeren Brücken in Folge rot und die längeren blau skizziert werden (siehe Abbildung 24). Für eine weitere Vereinfachung späterer

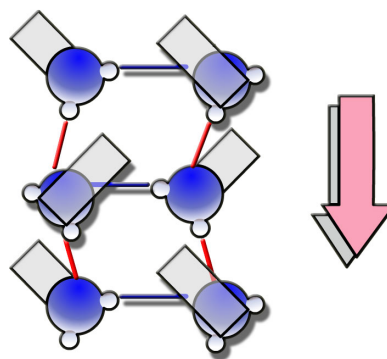


Abbildung 24: Vereinfachte Darstellung der Wasserstoffbrücken. Kurze Brücken sind rot, längere blau gekennzeichnet. Der Pfeil verdeutlicht die definierte Richtung der Brücken (siehe Text).

Diskussionen soll hier noch eine „Richtung“ der Wasserstoffbrücken festgelegt werden. Diese Richtungen werden durch die N-H Funktionen und ihre Ausrichtungen in der Struktur beschrieben. Die Richtung erstreckt sich in der Abbildung mit kürzeren Abständen von oben nach unten. Die besprochenen Netzwerke sind immer parallel zu der Ebene, die durch die beiden kurzen kristallographischen Zellachsen aufgespannt wird. Die beiden anderen Ebenen (aufgespannt durch die weiteren Achsen) sollten jedoch nicht vernach-

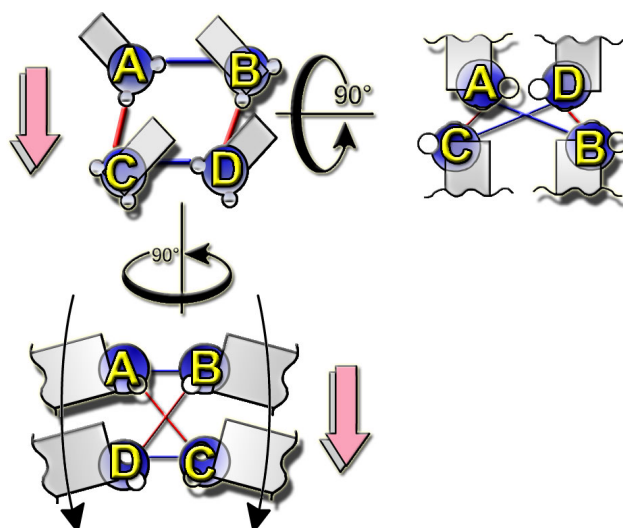


Abbildung 25: Drehung der Netzwerke um 90°. Eingezeichnet sind die definierten Richtungen der Wasserstoffbrücken (roten Pfeile) und die Verkipfung der aliphatischen Reste (unten). Zur Verdeutlichung wurden die Stickstoffatome der Aminogruppen durch Buchstaben versehen.

lässigt werden. Zur Betrachtung muss das Netzwerk vertikal und horizontal zur eigenen Ebene um jeweils 90° gedreht werden (siehe Abbildung 25). Bei vertikaler Drehung bleibt die oben beschriebene Vorzugsrichtung der Wasserstoffbrücken weiterhin sichtbar. Dies entspricht einem Blick auf die Ebene, die durch die längste und die kürzeste Zellachse gebildet wird. Zusätzlich ist eine Verkipfung der Kohlenwasserstoffketten angedeutet (siehe Kapitel 5.3).

Durch die horizontale Drehung steht die Richtung der Wasserstoffbrücken senkrecht auf der Papierebene. Diese Ansicht entspricht einem Blick auf die Ebene, die durch die längste und die zweitlängste Zellachse aufgespannt wird.

5.2 Die kurzkettigen *n*-Amine

Die kurzkettigen *n*-Amine (< 5 Kohlenstoffatomen) sollen gesondert besprochen werden, da ihre kurzen Kohlenwasserstoffketten und ihre geringe räumliche Ausdehnung besondere Kristallpackungen ermöglicht. Ähnliches ist auch schon bei den Alkanen^[96] beobachtet worden. Die Ansicht der drei besprochenen Projektionen erleichtert die Suche nach Analogien (siehe Abbildung 26).²⁰

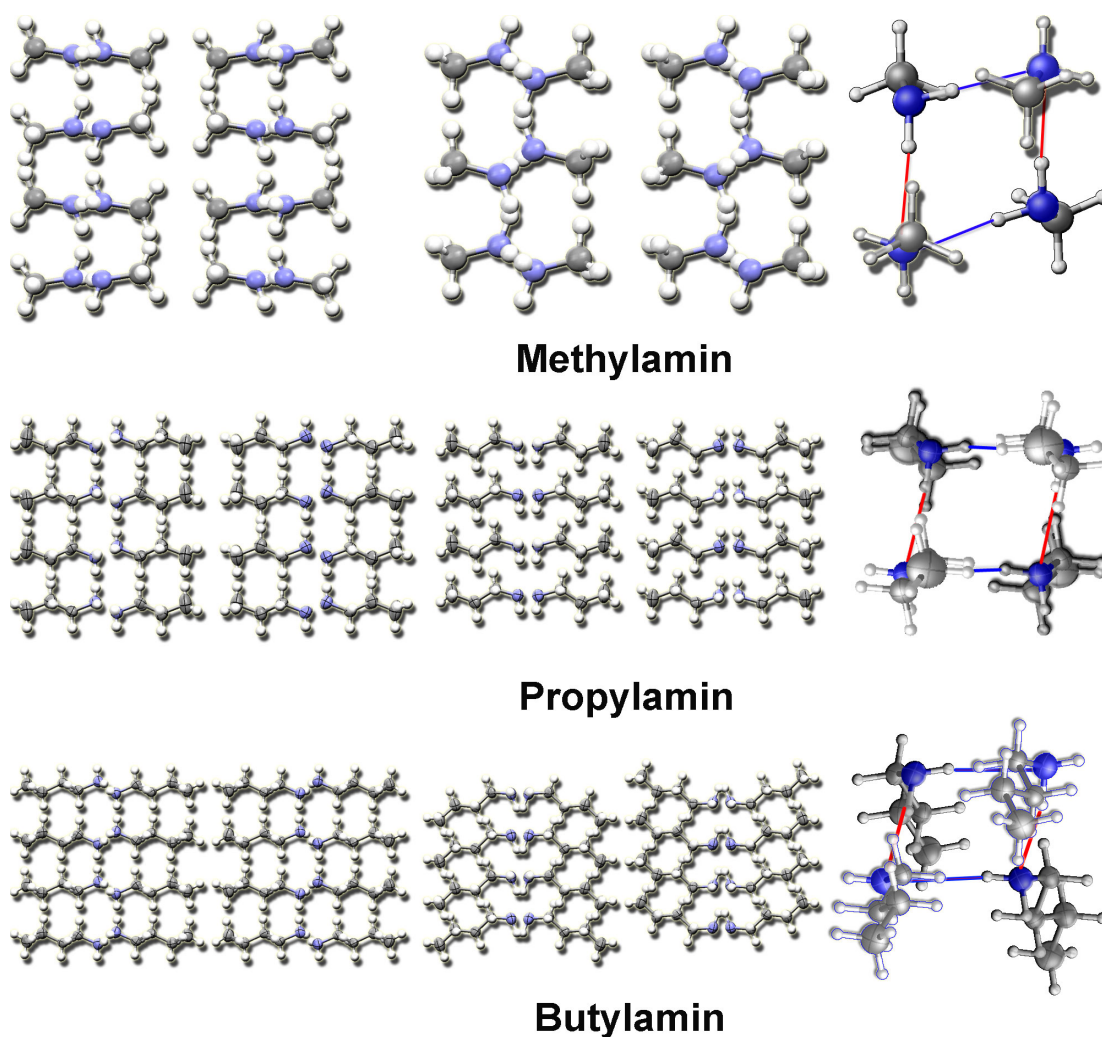


Abbildung 26: Abbildung der Strukturen von Methyl-, Propyl- und Butylamin. Dargestellt ist von links nach rechts ein Blick auf die $\vec{a}\vec{b}$, die $\vec{a}\vec{c}$ und die $\vec{b}\vec{c}$ -Ebene (bei $\vec{a} > \vec{b} > \vec{c}$). Moleküle, die dem Betrachter näher liegen, sind durch Schatten hervorgehoben. Kurze Brücken und rot, lange blau gekennzeichnet.

²⁰ Die in der Abbildung genutzten Zellachsen wurden ihrer Größe aufsteigend benannt. Sie müssen dadurch nicht zwingend mit den kristallographischen Achsen übereinstimmen. Diese Abweichung soll in Folge mit einem hochgestellten Plus gekennzeichnet sein.

Die Kristallstruktur von Methylamin ist in der *CSD* hinterlegt (METAMI^[97]). Der geringe Raumbedarf der Methylgruppe ermöglicht hier eine Abweichung von dem oben diskutierten „normalen“ Wasserstoffbrücken-Netzwerk der Amine. Wie schon in Abbildung 23 angedeutet ist bei der Struktur des Methylamins keine Richtung der Wasserstoffbrücken zu erkennen. Die N...N Distanz (D) zwischen zwei Stickstoffatomen beträgt 3,2 Å (in der Abbildung blau gekennzeichnet) bzw. 3,3 Å (rot). Das Gitter liegt in der unkonventionellen orthorhombischen Raumgruppe *Pcab* mit den Zellachsen a : 5,8 Å, b : 6,2 Å und c : 13,6 Å. Werden Ebenen durch die Kohlenstoffatome der Methylgruppen angenommen, so beträgt der Abstand zwischen diesen Ebenen 2,9 Å.

In den Strukturen von Propylamin und Butylamin sind die typischen Wasserstoffbrücken-Netzwerke vorhanden (siehe Abbildung 26). Hier, im Gegensatz zur Struktur von Methylamin, ist eine Richtung der Wasserstoffbrücken erkennbar. Beide Strukturen zeigen eine antiparallele Orientierung der Wasserstoffbrücken-Netzwerke zueinander. Darüber hinaus sind im Butylamin die Moleküle gegenseitig verkippt. Im Blick auf die Ebene, die durch die längste und die zweitlängste Zellachse aufgespannt wird, sind keine Besonderheiten zu erkennen.

Wie bei Methylamin bilden sich auch in der Propylamin-Packung Wasserstoffbrücken aus, die Netze parallel zur kristallographischen $\vec{b}\vec{c}$ -Ebene bilden. Die Distanz zwischen den Stickstoffatomen (D) beträgt 3,3 Å (rot) bzw. 3,4 Å (blau). Propylamin kristallisiert in der Raumgruppe *Pbcn* mit den Zellachsen a : 23,3 Å, b : 6,3 Å und c : 6,0 Å. Die Distanz zwischen den Ebenen, die durch die endständigen Methylgruppen aufgespannt wird, beträgt 2,8 Å.

Die Abstände der Brücken im Kristall von Butylamin (D) betragen 3,2 Å (rot) und 3,6 Å (blau). Erneut ist die Raumgruppe *Pbcn*. Die Werte der Zellachsen betragen a : 26,8, b : 6,8 und c : 5,7 Å. Die Distanz zwischen den Methylgruppen-Ebenen beträgt 2,7 Å.

Die drei Strukturen besitzen viele Analogien zueinander. Sowohl Propyl- wie auch Butylamin kristallisieren in der gleichen Raumgruppe. Die kleineren zwei Zellachsen sind bei allen drei Strukturen vergleichbar groß. Bei Betrachtung der Abstände zwischen den Ebenen, die durch die Methylgruppen aufgespannt werden, zeigt sich, dass Butylamin eine dichtere Kristallpackung (als die beiden Vorherigen) mit kürzeren Abständen bildet.

5.3 Alternierende Eigenschaften der primären *n*-Amine

In der Tabelle 3 sind einige kristallographische Parameter und physikalische Werte der *n*-Amine zusammengefasst.

Tabelle 3: Daten der Amine

C _n ^a	1	3	4	5	6	7 ^b	8	9 ^b	10
Formel	CH ₅ N	C ₃ H ₉ N	C ₄ H ₁₁ N	C ₅ H ₁₃ N	C ₆ H ₁₅ N	C ₇ H ₁₇ N	C ₈ H ₁₉ N	C ₉ H ₂₁ N	C ₁₀ H ₂₃ N
Code	METAMI	3amxsc	4amxsc	5amxsc	6amxsc	7amxsc	8amxsc	9amxsc	10amxsc
Smp. [K] ^c	180	190	224	218	250	255	273	272	290
Krist.syst.	orthor.	orthor.	orthor.	orthor.	orthor.		orthor.		orthor.
Raumgr.	<i>Pcab</i>	<i>Pbcn</i>	<i>Pbcn</i>	<i>Pbcn</i>	<i>Pca2</i> ₁		<i>Pca2</i> ₁		<i>Pca2</i> ₁
<i>a</i> [Å]	5,75	23,34	26,75	33,67	7,01	42	7,06	51	7,10
<i>b</i> [Å]	6,17	6,31	6,83	6,54	17,84	7	22,34	7	26,88
<i>c</i> [Å]	13,61	5,98	5,66	5,76	5,63	5,5	5,59	5,5	5,58
α [°]	90	90	90	90	90	90	90	90	90
β [°]	90	90	90	90	90	90	90	90	90
γ [°]	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Z	8	8	8	8	4	8	4	8	4
<i>T</i> [K] ^d	123	173	153	173	173	173	173	173	173
<i>V</i> [Å ³]	482,85	880,56	1034,94	1267,62	703,43	1637	881,91	1965	1065,36
<i>D</i> ₁ / <i>D</i> ₂ [Å] ^e	3,18/3,27	3,26/3,37	3,17/3,61	3,20/3,48	3,17/3,72	3,17/3,72	3,16/3,75	2,99/3,69	3,16/3,77
<i>r</i> ₁ / <i>r</i> ₂ [Å] ^f	2,17/2,26	2,43/2,62	2,11/2,84	2,35/2,71	2,31/2,95	2,44/2,87	2,22/3,04	2,04/2,84	2,25/3,08
α / α ₂ [°] ^g	180/178	160/152	171/148	169/147	170/148	173/145	169/146	171/149	167/148
ρ [g·cm ⁻³]	0,852	0,892	0,929	0,913	0,955	0,936 ⁱ	0,973	0,969 ⁱ	0,981
ΔE_{bind} [kJ·mol ⁻¹] ^h	-21,521	-23,139	-26,354	-24,086	-31,317	-30,158 ⁱ	-34,561	-28,995 ⁱ	-39,347
C ^{k*}	0,647	0,620	0,649	0,634	0,660	0,646 ⁱ	0,670	0,669 ⁱ	0,672

^a Anzahl der C-Atome in den Molekülen ^b Die Qualität der Datensätze ist sehr schlecht (siehe Text) ^c Entnommen aus dem *Handbook of Chemistry and Physics* ^d Temperatur während der Datensammlung ^e Die gebildeten Abstände zwischen zwei Stickstoffatomen ^f Die gebildeten Abstände zwischen Wasserstoff- und Stickstoffatomen ^g Die zwei gebildeten N-H...O Wasserstoffbrücken-Winkel ^h Summe der Nichtbindungs-Energie im Gitter (siehe Text) ⁱ Es wurden für Heptylamin zur Berechnung dieser Werte die monokline und für Nonylamin die orthorhombische Zelle vorausgesetzt (siehe Text).

Probleme ergeben sich bei der Lösung der Strukturen des Heptyl- und des Nonylamins. Die beiden Substanzen wachsen kristallin als feine Nadeln und aus diesem Grund ist eine Einkristallstrukturanalyse schwierig.

Die Zellen zeigen dazu entlang der längsten Achse eine statistische Versetzung. Wegen dieses Verhaltens sind zwei Zellachsen gut und eine sehr schwer zu indizieren (siehe Abbildung 27 zur Verdeutlichung). Ähnliche Eigenschaften bei sieben und neun Kohlenstoffatomen in homologen Reihen zeigten auch Alkane und α,ω -Dihalogenalkane.²¹

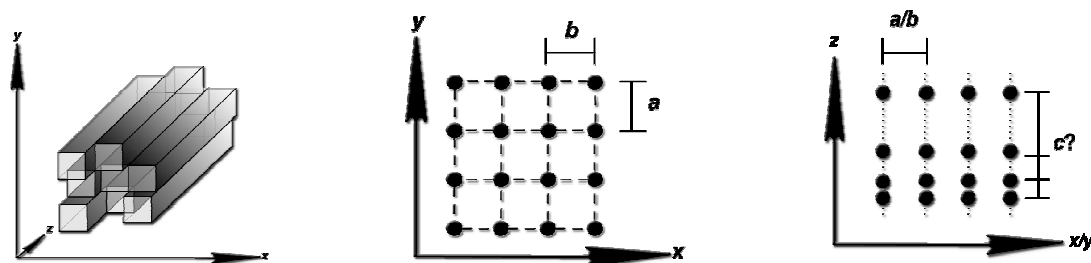


Abbildung 27: Anordnung der Zellen (links) und dadurch bedingte Muster im reziproken Raum als Projektion auf x-y (Mitte) bzw. x bzw. y und z (rechts).

²¹ Mündlich Mitteilung C. Schauerte und H.-C. Weiss. Auch *n*-Alkyl-Carbonsäuren zeigen Besonderheiten in den Strukturen von C₇, C₉ und C₁₁.^[98]

Die durch die Versetzung der Zellen bedingte schlechte Datenqualität bedingt einen hohen Fehler bei der Strukturlösung.

Die beiden Strukturen lassen sich sowohl orthorhombisch wie auch monoklin aufstellen. Die Packungsmotive bleiben dabei annähernd gleich und auch die Wasserstoffbrücken-Distanzen ändern sich kaum. Der Residualwert R_2 liegt allerdings oberhalb 10 bis 15%. Diese beschriebenen Eigenschaften können als Indizien für Phasenübergänge und Polymorphie in den gemessenen Feststoffen, d.h. als Verzwilligung des Datensatzes gewertet werden.^[99] Dagegen sprechen jedoch die Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen.²² Mehrphasen-Systeme können hingegen nicht ausgeschlossen werden. Wie bei Aspirin^[100] könnten auch Nonyl- und Heptylamin zwei kristalline Phasen bilden, die über weite Temperaturbereiche und Umgebungsbedingungen stabil nebeneinander vorliegen. Dieses würde, neben dem Wachstum der Kristalle als Nadeln, zusätzliche Erklärungsmöglichkeiten für die hohen R -Werte geben.

Die physikalischen Werte der n -Amine zeigen eine Alternanz²³, wie sie in vielen homologen Reihen bekannt ist.^[68;98;99;102-104] Gut zu erkennen ist die Alternanz bei einer Auftragung der Schmelzpunkte^[105] und in den berechneten Dichten der Strukturen.

Überraschenderweise offenbart auch die oben betrachtete Wasserstoffbrücke einen alternierenden Charakter (siehe Diagramm 7 und 8 auf der nächsten Seite).

²² Die Kristalle wurden bei Temperaturen kurz unterhalb der Schmelzpunkte gezüchtet und erst anschließend auf die Messtemperatur abgekühlt. Dabei wurden sowohl bei der Zuchttemperatur wie auch später bei 173 K zunächst kurze Testdatensammlungen unternommen. Alle Daten wiesen analoge Charakteristika auf.

²³ In der Literatur wird zwischen „normaler“ und „inverser“ Alternanz unterschieden.^[101] Die hier gezeigte Alternanz entspricht dem „normalen“ Verlauf, bei dem Vertreter mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen relativ höher schmelzen als Verbindungen mit ungerader Anzahl.

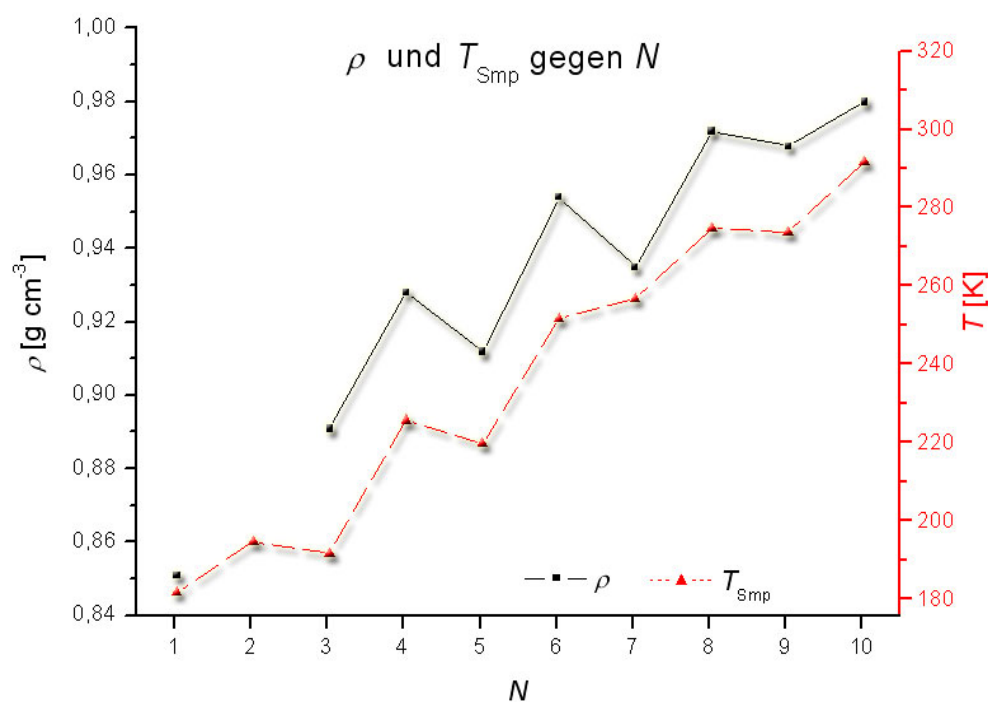


Diagramm 7: Alternierendes Verhalten bei den n-Aminen bei den Schmelzpunkten bzw. Dichte gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome der längsten aliphatischen Ketten.

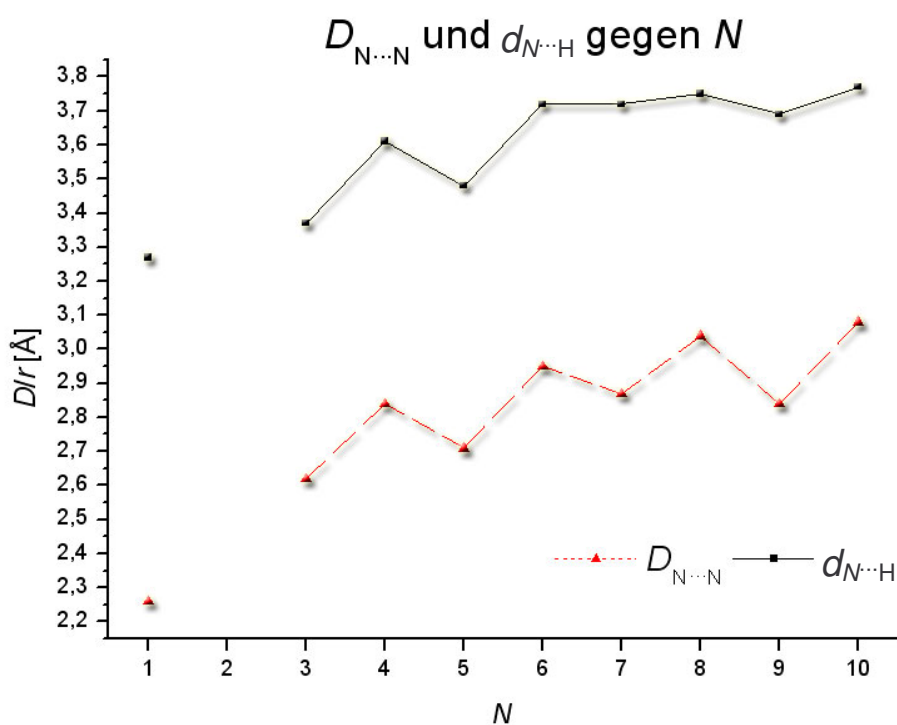


Diagramm 8: Abstände zwischen Stickstoffatomen bzw. Distanz der energetisch schwächeren N-H \cdots N Brücken gegenüber der Anzahl der Kohlenstoffatome in der aliphatischen Kette. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden aus der Fourierkarte entnommen.

Für die Auftragung wurden die Abstände (D) zwischen zwei Stickstoffatomen und die Distanzen zwischen Wasserstoff- und Stickstoffatomen der Wasserstoffbrücke (d) gegen die Anzahl an Kohlenstoffatomen aufgetragen (siehe Diagramm 8).

Anhand der $\text{N-H}\cdots\text{O}$ Winkel der Wasserstoffbrücken ist der energetische Unterschied der beiden Interaktionen ebenfalls auszumachen. Die schwächere Brücke bildet dabei einen geringeren $\text{N-H}\cdots\text{O}$ Winkel von ca. 145° aus. Dieses Verhalten ist konform zu der vorher besprochenen Klassifikation der Wasserstoffbrücken in Kapitel 3.

Die berechnete Summe aller Energien pro Molekül²⁴ im Kristall zeigt ebenfalls ein alternierendes Verhalten (siehe Diagramm 9).

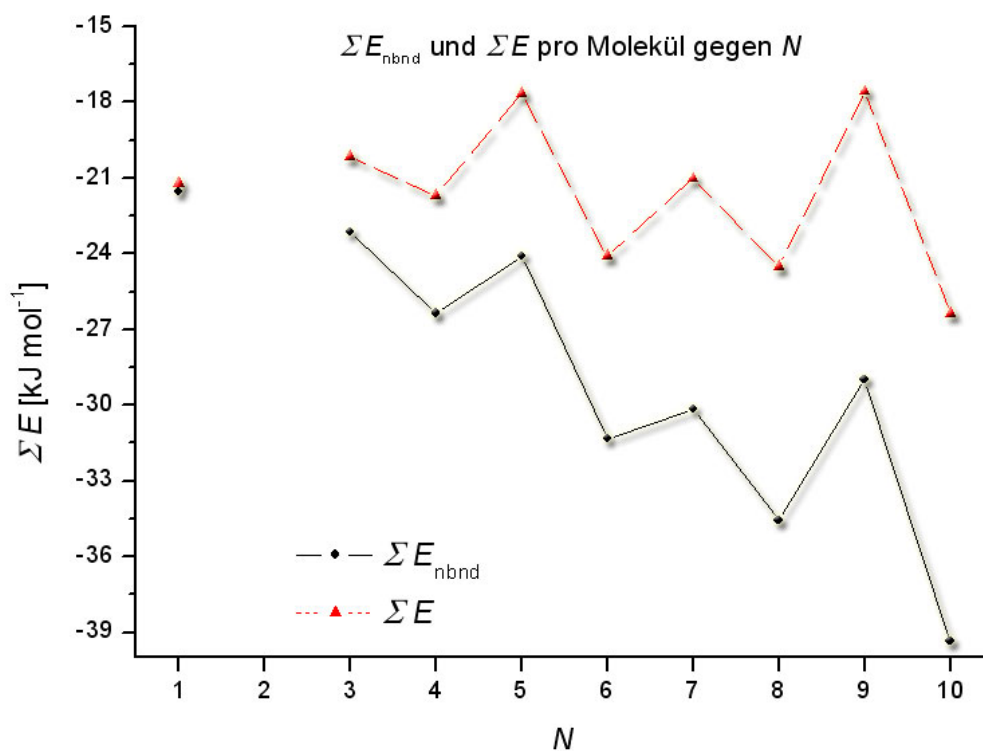


Diagramm 9: Summe aller Energien und Nichtbindungs-Energien, aufgetragen gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome in den n -Aminen (Berechnung siehe Text).

Dieses Verhalten ist auch in der Summe der Nichtbindungs-Energien ersichtlich, in der auch die Energien der Wasserstoffbrücken enthalten sind.

²⁴ Details zu den Berechnungen sind im Anhang (Kapitel 12.2) zusammengefasst. Die Nichtbindungsenergie ist die Summe aller Energien, die nicht zur Bindung zwischen Atomen d.h. nicht zur chemischen Bindung innerhalb von Molekülen genutzt wird.

Anhand der Schmelzpunkte und der Energien wird eine stabilere Kristallpackung bei einer geraden Anzahl an C-Atomen in den n -Aminen ausgebildet. Betrachtet man die Zellachsen der betrachteten Amine (siehe Diagramm 10 und 11), so lässt sich grob ein Zusammenhang zwischen Anzahl an Kohlenstoffatomen in den Aminen und der Zellachsen feststellen. Zwei Zellachsen bleiben dabei annähernd gleich groß, während die andere Zellachse größer wird.

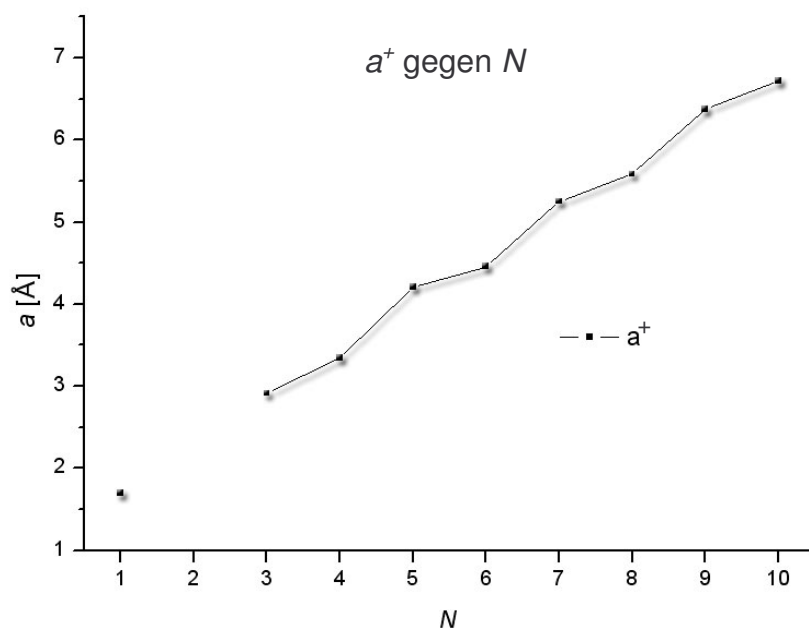


Diagramm 11: GröÙen der Zellachsen a^+ gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome in den n -Aminen.

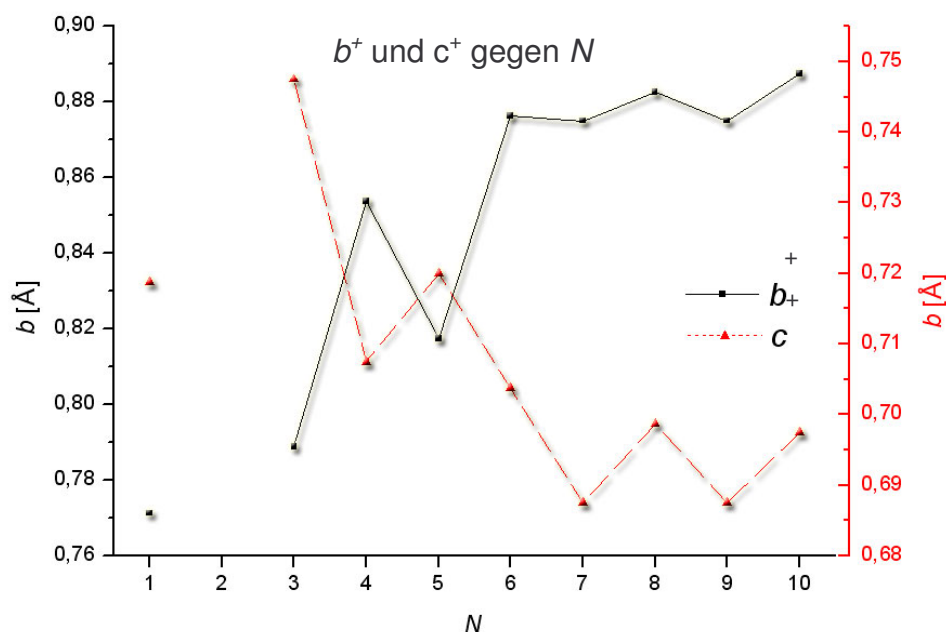


Diagramm 10: GröÙen der Zellachsen b^+ und c^+ (es gilt $a^+ > b^+ > c^+$) pro Molekül gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome in den n -Aminen.

Diese größer werdende Zellachse zeigt eine Abhängigkeit von der Anzahl der Moleküle in der Zelle (Z). Um eine Vergleichbarkeit zu ermöglichen, wurden daher die Längen der Zellachsen durch die Molekülanzahl pro Zelle (Z) geteilt. Bedingt durch die unterschiedlichen Raumgruppen sind die Zellachsen überdies zum Teil vertauscht. Aus diesem Grund wurden bei der Auftragung (siehe Diagramm 10 und 11) die Zellachsen so gewählt, dass ihre Beträge von a bis c kleiner werden.

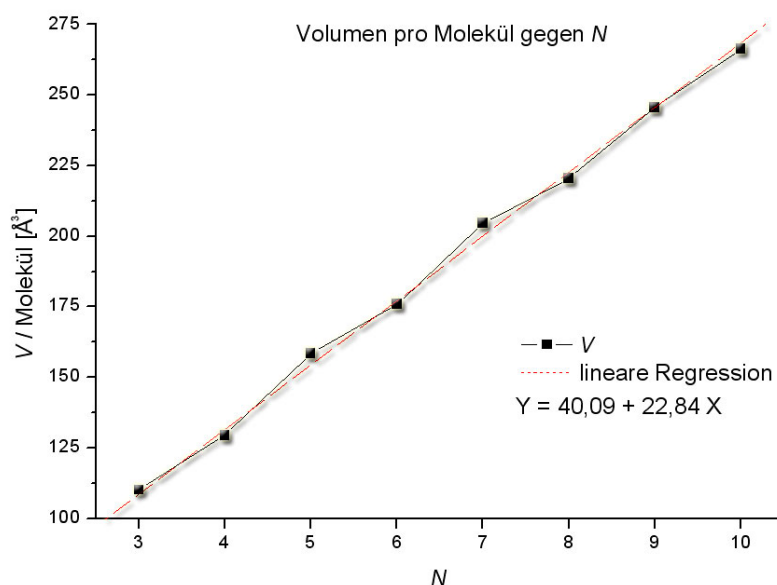


Diagramm 12: Volumen pro Molekül, aufgetragen gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome der n -Amine.

Bei Berücksichtigung der Anzahl der Moleküle in der Zelle kann wiederum ein berechnetes Volumen, welches pro Molekül in den n -Aminen genutzt wird, ermittelt werden. In einer Auftragung dieses Volumens gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome der n -Amine (siehe Diagramm 12) lässt sich trotz leichter Alternanz ein linearer Anstieg ausmachen. Dieser lineare Trend wird durch die Ausgleichsgerade mit einer Steigung von $22,8 (\pm 0,4) \text{ Å}^3$ und einem Achsenabschnitt von $40,1 (\pm 2,4) \text{ Å}^3$ beschrieben. Pro CH_2 -Gruppe wird somit ein Volumen von durchschnittlich 23 Å^3 eingenommen. Die ungeradzahligen n -Amine beanspruchen dabei jeweils ein geringfügig größeres Volumen als die geraden. Auch hier, bei der Betrachtung der Volumen pro Molekül, ist somit ein alternierendes Verhalten der n -Amine auszumachen.

Dieses Verhalten ist konform zu den oben getroffenen Beobachtungen, die eine energetische Stabilisierung von primären *n*-Aminen, mit einer geraden Anzahl von C-Atomen, erkennen lassen. Der alternierende Charakter der Schmelzpunkte steht in direkter Beziehung zur Packung der Moleküle. Eine ungünstigere Kristallstruktur mit größerem Volumenbedarf bedingt eine thermodynamische Destabilisierung und damit einen niedrigeren Schmelzpunkt.²⁵

Eine Begründung für die alternierenden Eigenschaften der *n*-Amine sollte durch eine Packungsanalyse offenbart werden. Da die ausgebildeten Wasserstoffbrücken jeweils analoge Vernetzungen hervorrufen, stellen die hydrophoben Kohlenstoffketten die Hauptursache der Alternanz dar. Betrachtet man die Steigung der oben beschriebenen Geraden, so entspricht das Volumen von ca. 23 \AA^3 pro CH_2 -Gruppe dem zu

erwartenden Wert.²⁶ Die thermischen Ellipsoide der Moleküle zeigen, dass der hydrophobe, aliphatische Kohlenwasserstoff-Rest wesentlich stärker schwingt als die Kohlenstoffatome in unmittelbarer Nähe zur Amino-Funktion (siehe Abbildung 28). Dies lässt sich gut mit dem erhöhten Platzbedarf begründen. Die *Hirshfeld* Oberflächen zeigen ein analoges Bild (siehe Abbildung 29).

Die *Hirshfeld* Oberflächen bieten dabei einen übersichtlichen Einblick in die Umgebung einzelner Moleküle im

Kristallgitter. Die berechnete Oberfläche ist eine Funktion der Position der Atome des zu betrachtenden Moleküls und den Positionen der umgebenden Atome der Nachbar-Moleküle im Gitter.

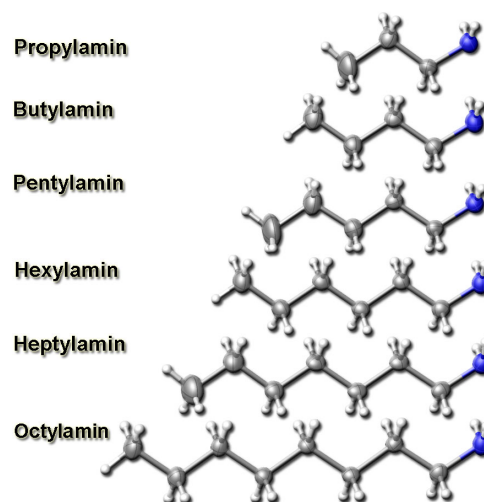


Abbildung 28: Moleküle der Kristallstrukturen C_3 - bis C_8 -Amin.

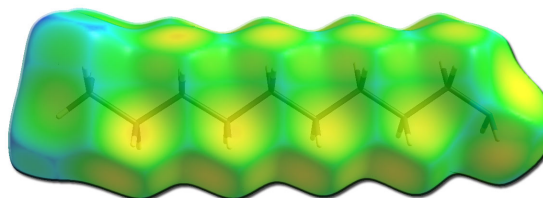


Abbildung 29: *Hirshfeld* Oberfläche eines Nonylamin-Moleküls zur Verdeutlichung des Platzbedarfs in der Packung. Blaue Bereiche (links) zeigen dabei weite Distanzen zu Nachbar-Molekülen an.

²⁵ Eine weitere, damit zusammenhängende, alternierende Eigenschaft der *n*-Amine ist der Packungskoeffizient (siehe dazu Kapitel 8.2).

²⁶ Pro Nicht-Wasserstoffatom wird üblicherweise ein Durchschnittsvolumen von ca. 18 \AA^3 angenommen.^[106] Berechnet man den Raumbedarf bei Raumtemperatur (298 K) pro Methylengruppe nach *D.W.M Hofmann*^[107], so erhält man ein Volumen von $24,23 \pm 0,13 \text{ \AA}^3$. Dieses Volumen stimmt mit guter Genauigkeit mit dem hier bestimmten (bei 173 K) überein.

Dazu werden die Elektronendichten des Moleküls und seiner Atome und die Elektronendichte des gesamten Kristalls in Bezug zueinander gesetzt.

Die resultierende Oberfläche zeigt die Wechselwirkungen zu anderen Molekülen sowie die Umrisse der einzelnen Moleküle in der Struktur. Flache Ebenen auf der Oberfläche repräsentieren Kontakte zu Atomen anderer Moleküle. Über die Farbe sind dabei kürzere und längere Wechselwirkungen zu unterscheiden.

Betrachtet man Heptylamin und Octylamin und ihre *Hirshfeld* Oberflächen, so ist zu erkennen, dass die Kohlenwasserstoffketten, wie erwartet, weitaus größere Abstände zueinander zeigen, als dies bei den Aminogruppen der Fall ist (siehe Abbildung 30). Dies ist mit der energetischen Stärke der Wasserstoffbrücken gegenüber der *van der Waals* Kräften zu erklären.

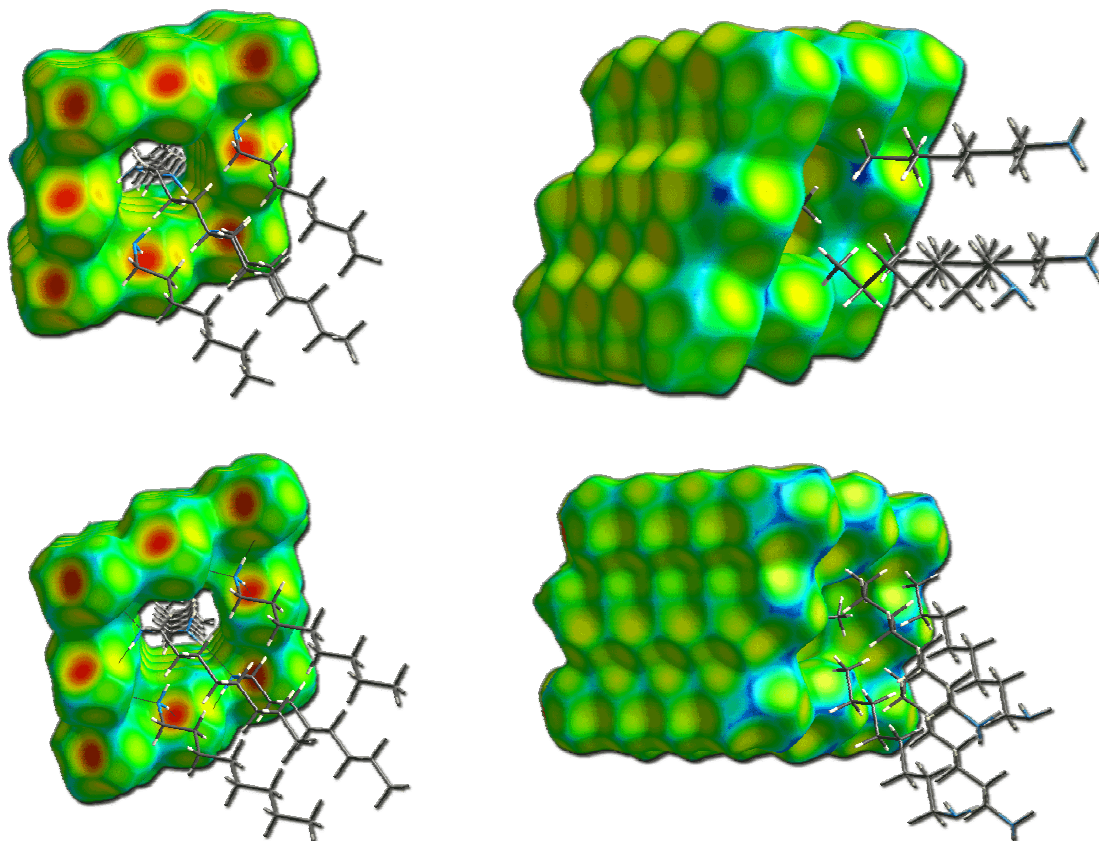


Abbildung 30: Zwei Ansichten (gedreht um ca. 90°) von Ausschnitten der Kristallgitter mit *Hirshfeld* Oberflächen von Heptylamin (oben) und Octylamin (unten).

Hilfreich zur Beschreibung der unterschiedlichen Packungen ist überdies eine Betrachtung der *Hirshfeld* 2D Plots.^[110] Für diese „Fingerprint“ Auftragungen werden an jedem Punkt der *Hirshfeld* Oberfläche die Distanzen der nächst gelegenen Atome innerhalb (d_i) und außerhalb (d_e) der Oberfläche zur Oberfläche bestimmt (siehe Abbildung 31). Diese beiden Werte werden anschließend in einem Diagramm gegeneinander aufgetragen.

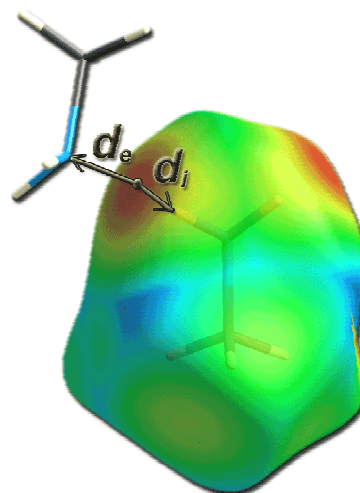


Abbildung 31: Die Abstände d_e und d_i zu einem beliebigen Punkt auf der Hirshfeld Oberfläche von Methylamin.

Diese Darstellungen sind abhängig von der Umgebung des Moleküls im Kristall und somit stoff- und strukturspezifisch. Sie bieten dadurch eine Möglichkeit, verschiedene Kristallstrukturen und ihre Eigenschaften zu vergleichen. Dabei geben sie gleichzeitig Aufschluss über die Art und Stärke der Wechselwirkungen im Gitter. Wasserstoffbrücken und starke wie auch schwächere aliphatische Interaktionen hinterlassen typische Muster in den Darstellungen.²⁷ Ähnlichkeiten in den Packungsmotiven bzw. analoge Interaktionen lassen sich daher gut ausmachen (siehe Abbildung 32). Unterschiede bei Wasserstoffbrücken wie auch Ähnlichkeiten z. B. bei den Abständen der Methylgruppen zueinander sind gut aus den 2D-Darstellungen der *Hirshfeld*-Oberflächen ersichtlich. Der in Abbildung 32 als

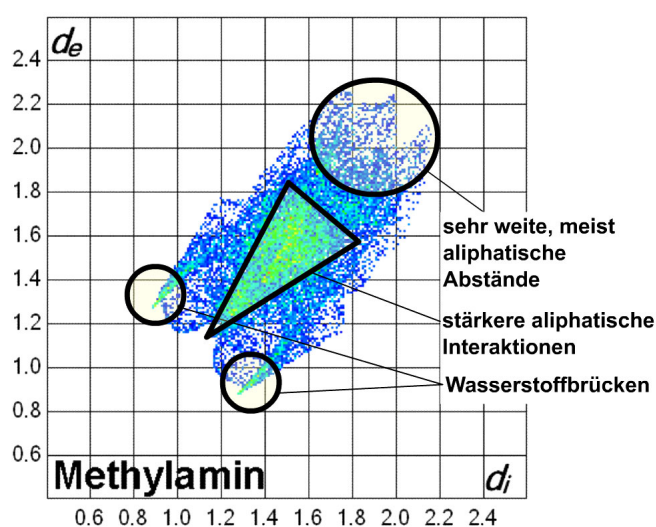


Abbildung 32: Typische Muster von bekannten Wechselwirkungen in 2D-Hirshfeld-Plots.

Beispiel angegebene Plot des Methylamins zeigt stark ausgeprägte Wasserstoffbrücken und starke aliphatische Wechselwirkungen. Bei den Distanzen d_i und d_e von 2.0 bis 2.1 Å sind weitere Ausbuchtungen auszumachen, die mit langen Abständen zwischen den Methylgruppen zusammenhängen.

²⁷

Alle anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen zwischen Kohlenwasserstoffketten seien hier als „aliphatische Wechselwirkung“ bezeichnet.

Die *Hirshfeld* 2D Plots der primären *n*-Amine zeigen klare Differenzen zwischen den Kristallstrukturen der Amine mit gerader und ungerader Anzahl an C-Atomen. (siehe Abbildung 33).

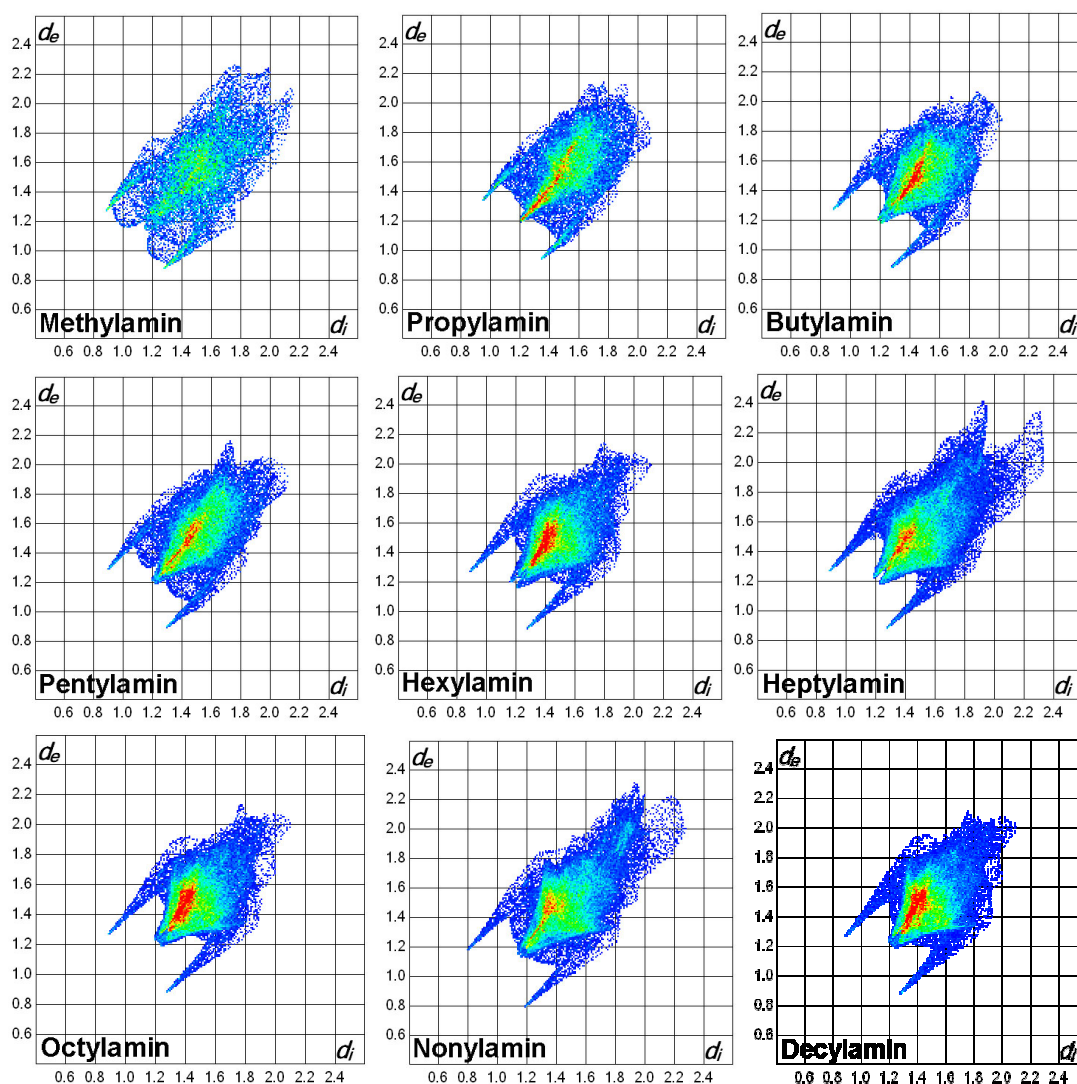


Abbildung 33: *Hirshfeld* 2D Darstellung der primären *n*-Amine.

Während sich die 2D Darstellungen von Butyl-, Hexyl-, Octyl- und Decylamin kaum unterscheiden, sind bei den anderen starke Differenzen auszumachen. Auffällig ist der lange „Schweif“ bei Heptyl- und Nonylamin. Dies deutet auf große Distanzen zwischen den aliphatischen Ketten hin. Wasserstoffbrücken sind in jeder Abbildung in nahezu identischen Positionen deutlich.

Eine Erklärung dieser Phänomene ist nur durch Betrachtung der Kristallstruktur möglich.

Betrachtet man das Packungs-Motiv senkrecht zur Ebene, die durch die längste und die kürzeste Zellachse aufgespannt wird, so sind die Besonderheiten der Packung gut erkennbar (siehe Abbildung 34).

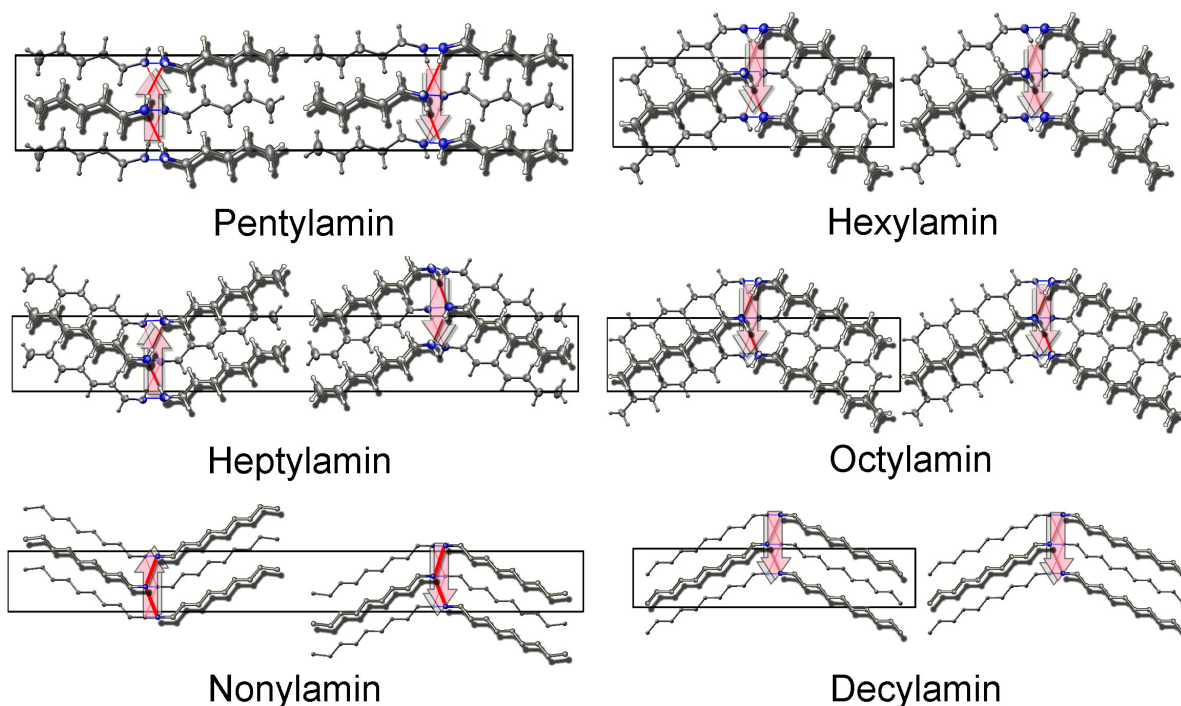


Abbildung 34: Ausschnitte aus der Kristallpackung der Amine im Überblick (Blick auf die $\vec{a}^* \vec{c}^*$ Ebene bei $\vec{a}^* > \vec{b}^* > \vec{c}^*$). Skizziert sind zusätzlich die Zellachsen und die Richtungen der Wasserstoffbrücken. Moleküle, oberhalb der Papierebene, wurden hervorgehoben. Zur Übersichtlichkeit wurden bei Nonyl- und Decylamin die Wasserstoffatome ausgeblendet.

Die Aminogruppe ist wie bei den kurzkettigen, primären *n*-Aminen jeweils mit vier weiteren Gruppen über Wasserstoffbrücken verknüpft. Die dadurch gebildeten Netzwerke der *n*-Amine mit gerader Anzahl an C-Atomen sind parallel zueinander (siehe Abbildung 34). Auf Grund dieser Spiegelebene werden die längste Zellachse und damit die Anzahl an Molekülen in der Zelle (*Z*) halbiert.

Bei den *n*-Aminen mit ungerader Anzahl an C-Atomen sind die Netzwerke antiparallel ausgerichtet. Zusätzlich ist ein größerer Platzbedarf der endständigen Methylgruppen zueinander zu erkennen.

Ein weiterer Unterschied zwischen den Kristallstrukturen der geraden und ungeraden *n*-Amine stellt der Winkel zwischen den verbrückten Molekülen dar. Diese Winkel sind durch die endständigen C-Atome der Methylgruppen und der Mittelpunkte zwischen den zwei verbrückten Stickstoffatomen zu definieren. Wie schon bei den kurzkettigen Aminen gesehen, bilden die Moleküle mit ungerader Anzahl an Kohlenstoffatomen einen kleineren Winkel. Dieser Unterschied hebt sich ab Heptylamin auf. Der gebildete Winkel zwischen den Molekülen beträgt ca. 51°.

Um weitere Unterschiede der Kristallstrukturen von *n*-Aminen mit ungerader und gerader Anzahl an C-Atomen zu betrachten, müssen zusätzlich die Packungs-Motive senkrecht zur Ebene, die durch die längste und zweitlängste Zellachse aufgespannt wird, betrachtet werden (siehe Abbildung 35).

Die Unterschiede sind hier wesentlich diffiziler als bei der oberen Ansicht. Die

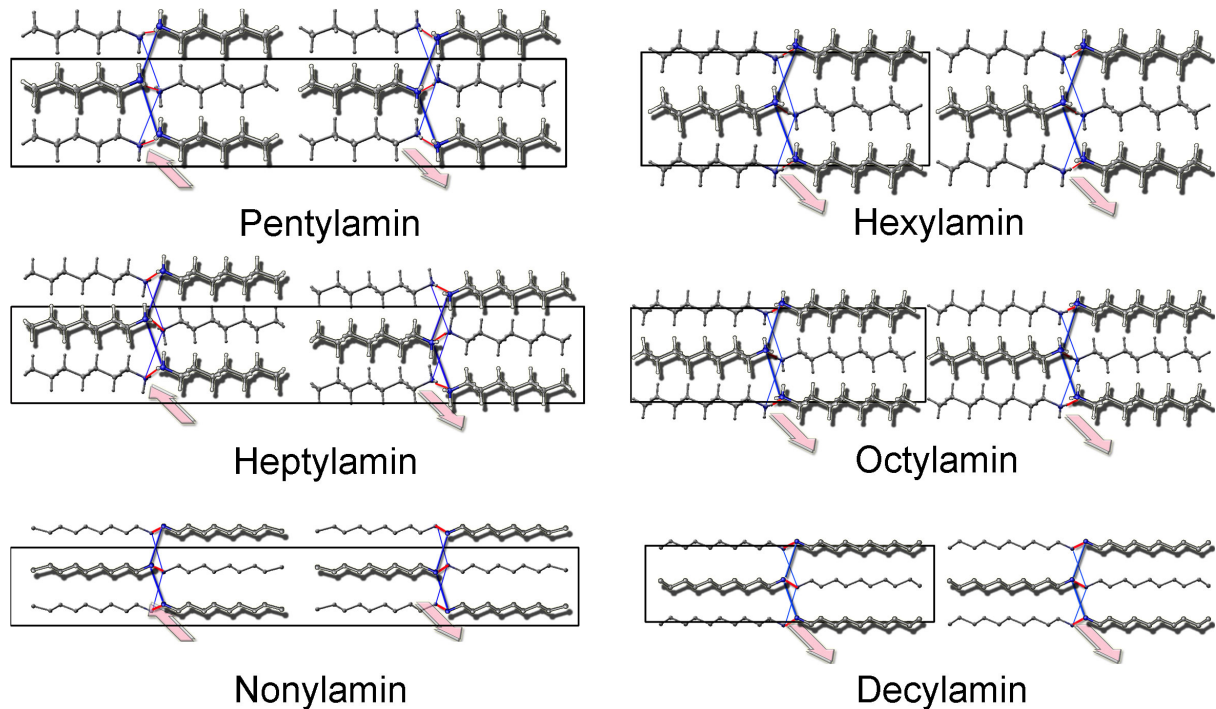


Abbildung 35: Ausschnitt der Kristallpackung der Amine im Überblick (Blick auf die $\vec{a}\vec{b}$ Ebene bei $\vec{a} > \vec{b} > \vec{c}$). Skizziert sind die Zellachsen und die Richtungen der Wasserstoffbrücken. Moleküle oberhalb der Papierebene, wurden hervorgehoben. Zur Übersichtlichkeit wurden bei Nonyl- und Decylamin die Wasserstoffatome ausgeblendet.

parallele und antiparallele Ausrichtung der Wasserstoffbrücke ist jedoch weiterhin sichtbar. Die *n*-Amine mit ungerader Kohlenstoffatom-Anzahl zeigen weiterhin größere Abstände zwischen den endständigen Methylgruppen. Bei Heptylamin sind die beiden vernetzten Molekülschichten zusätzlich leicht gegeneinander verschoben. Zur Aufklärung und Begründung der Packung kann ein reduktionistischer Ansatz gute Hilfestellung bieten. Dabei sollen nicht die Moleküle, sondern eine Grundform ihrer selbst betrachtet werden.

Nimmt man die planaren Umrisse der *n*-Amine (siehe Abbildung 36), so können Amine mit ungerader Anzahl an C-Atomen mit Hilfe eines Parallelogramms und Amine mit gerader Anzahl an C-Atomen mit Hilfe eines Trapezes, beschrieben werden. Weiter soll dabei festgelegt sein, dass jedes Stickstoffatom durch vier Wasserstoffbrücken verbrückt ist. Es wird damit die in Abbildung 37 abgebildeten Möglichkeiten zur Kristallpackung erhalten.

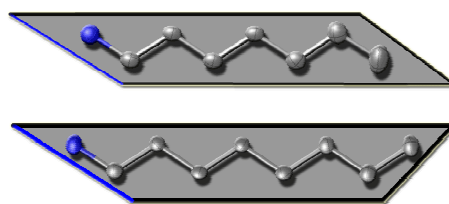


Abbildung 36: Grundformen von Heptylamin und Octylamin als Beispiel

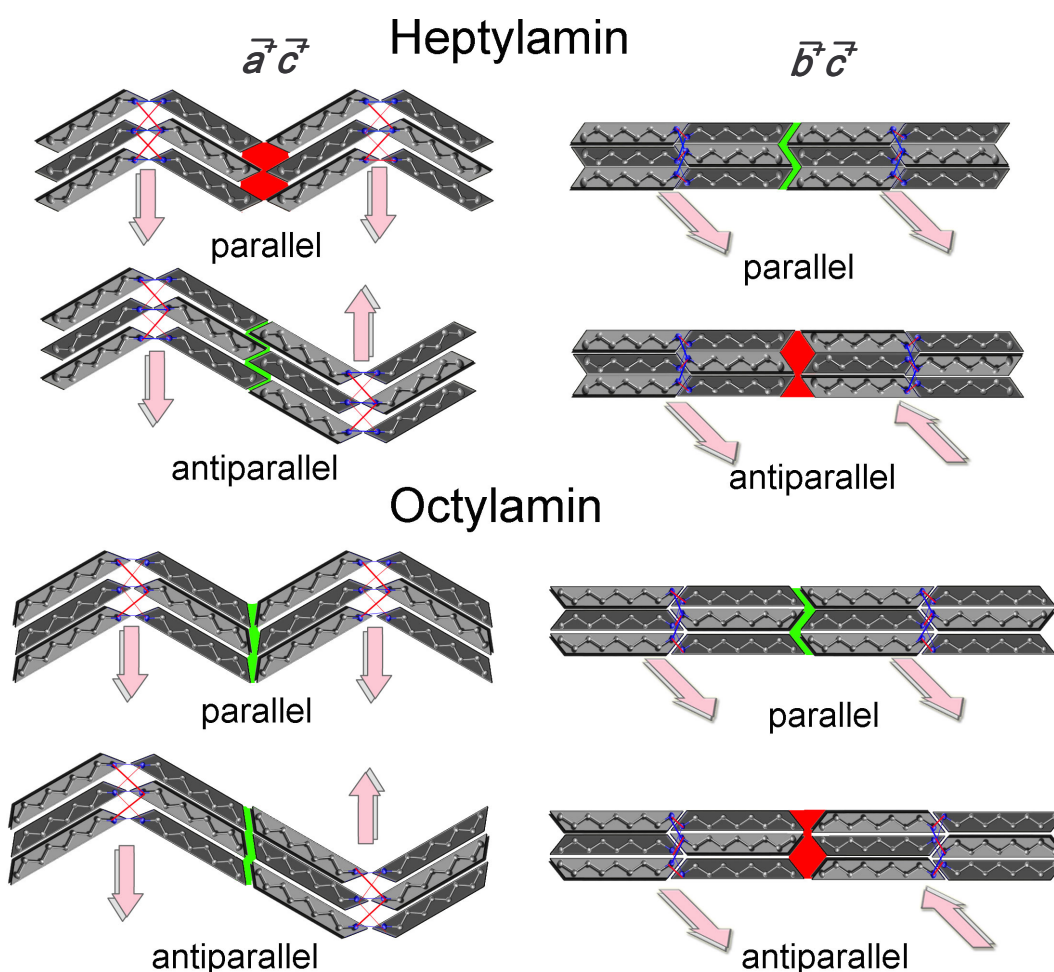


Abbildung 37: Mögliche Kristall-Packungen bei *n*-Aminen mit ungerader (im Beispiel Heptylamin, oben) und gerader (Octylamin, unten) Anzahl an Kohlenstoffatomen. Jeweils Blick auf die Ebenen, die durch die längste Zellachse und die kürzeste (links) bzw. die zweitgrößte (rechts) Zellachse aufgespannt wird.

Bei den *n*-Aminen mit ungerader Anzahl an Kohlenstoffatomen sind sowohl die parallele wie auch die antiparallele Anordnung der Wasserstoffbrückenbindung durch Packungslücken versetzt (Abbildung 37, erste und zweite Reihe). Betrachtet man dabei die $\vec{a}\vec{c}$ Projektion der parallelen oder die $\vec{a}\vec{b}$ -Projektion der antiparallelen Anordnung, so wäre eine dichtere Packung durch leichtes Verschieben der Ebenen

gegeneinander denkbar (siehe Abbildung 39). Dies bedingt allerdings eine sterische Hinderung durch Methylgruppen auf gleicher Ebene (in der Abbildung rot eingezeichnet). Zusätzlich wäre bei einer parallelen Anordnung durch eine Verschiebung der symmetriebedingte Vorteil, die Zellachse zu halbieren, nicht gegeben.²⁸ Die leicht verschobene, antiparallele Anordnung ist hingegen in der Struktur des Heptylamins ausgebildet (siehe Abbildung 34). Diese sehr leichte Verschiebung

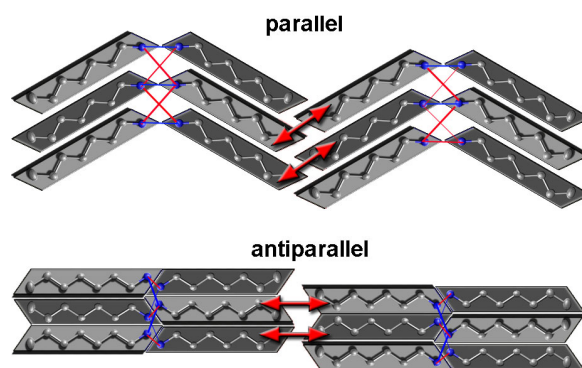


Abbildung 39: Mögliche Verschiebung der ungeraden *n*-Amine.

erklärt den Wechsel vom orthorhombischen zum monoklinen System. Die hier betrachteten, ungeraden primären *n*-Amine kristallisieren in der antiparallelen Anordnung.

Die primären *n*-Amine mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen zeigen eine parallele Anordnung der Wasserstoffbrücken-Netzwerke. Dies ist nach Betrachtung der Abbildung 39 auch wenig verwunderlich, da hier eine lückenlose Packung gebildet wird.

Letztlich muss noch geklärt werden, warum die Kohlenstoffketten einen Winkel von ca. 51°, verbrückt über die diskutierte Wasserstoffbrücken-Netzwerke, bilden. Dieses beobachtete

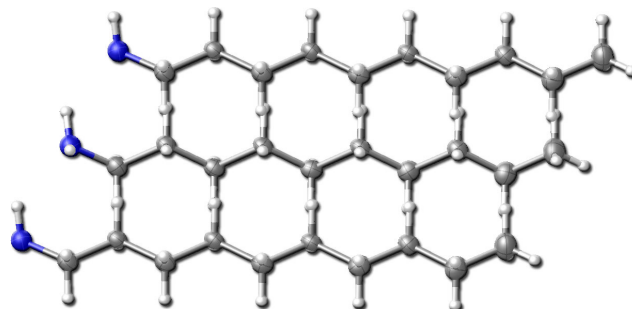


Abbildung 38: Versetzung der Alkylkette im Decylamin.

Motiv ist schon von anderen homologen Reihen bekannt.^[98;99;101-104] Von Kohlenstoffketten wird eine leicht versetzte Anordnung bevorzugt (siehe Abbildung 38). Dieser sogenannte „Offset“ erzwingt durch die starke Wasserstoffbrücke an einer Seite die Bildung des beobachteten Winkels. Insgesamt werden sich die Eigenschaften der *n*-Amine mit steigender Kettenlänge immer ähnlicher. Wie bei anderen homologen Reihen streben die meisten Werte einem Maximum entgegen (siehe Diagramm 7 bis 12).

²⁸ Eine kleinere Zelle wird meist durch eine höhere Symmetrie ermöglicht. Eine höhere Symmetrie kann dabei eine höhere Packungsdichte oder eine kleinere Zelle ermöglichen (siehe als Beispiel Abbildungen 34 und 35 in denen eine Spiegelebene zur Halbierung einer Zellachse führt).

5.4 Isomere der primären Amine

Die vorangegangene Betrachtung der primären *n*-Amine in ihrer Kristallpackung kann helfen, die Strukturen der Amin-Isomere besser zu verstehen. Grundsätzlich sollte, solange keine sterische Hinderung vorliegt, eine vierfach durch Wasserstoffbrücken umgebene Aminogruppe vorliegen. Dies kann nur bei kleinen, zumeist primären Kohlenstoffresten gewährleistet werden. Andere Wasserstoffbrückenakzeptoren können die Vierfach-Verbrückung ebenfalls inhibieren. Die hier betrachteten isomeren primären Amin-Verbindungen sind Anilin, *para*-Dianilin, *tert*-Butylamin, Isopropylamin, *tert*-Octylamin und Ethyldiamin.²⁹

5.4.1 Anilin

Die Struktur des Anilins ist in der *CSD* hinterlegt (BAZGOY^[111]). Anilin kristallisiert in der Raumgruppe *P*2₁/*c*. In der kristallographischen asymmetrischen Einheit befinden sich dabei zwei symmetrie-unabhängige Moleküle (*Z'* = 2). Eine Begründung für diese Anzahl³⁰ können starke Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülen liefern.^[114] Das wiederum würde auf ähnliche Strukturen in der flüssigen Phase hindeuten und könnte ein Hinweis auf Polymorphie sein. Die Distanz zwischen Stickstoff und Wasserstoff (*d*) von 2,1 bzw. 2,4 Å mit einem N-H··N Winkel von 160° bzw. 159° bestätigt die relative Stärke der Wasserstoffbrücke.

Es überrascht, dass das Stickstoffatom nicht vierfach von Wasserstoffbrücken umgeben ist. Nur ein Proton der Aminfunktion wird zur Verbrückung der Moleküle genutzt.

Unter Vernachlässigung einer Donor-Funktionalität der Aminogruppe wird eine Kette, analog zu denen in den Alkoholen, aufgebaut. Damit kann das Proton mit dem freien Elektronenpaar interagieren und diese Wasserstoffbrücke energetisch stabilisieren. Das zweite Proton interagiert mit dem zweiten Akzeptor des Moleküls, dem π -System des Phenylrings.

Durch diese Brücken sind alle Donor- und Akzeptor-Funktionen, die zur Wasserstoffbrückenbildung dienen können, ideal gesättigt.

²⁹ Die getroffene Auswahl erscheint zunächst willkürlich. Es handelt sich jedoch um Strukturen, die hier entweder erstmals publiziert werden oder sich durch erfolgreiche Co-Kristallisation auszeichnen. Es werden hier bewusst die Trivialnamen zum erleichterten Überblick genutzt.

³⁰ Bei organischen Substanzen sind Strukturen, die nicht lediglich ein Molekül in der asymmetrischen Einheit aufweisen, vergleichsweise selten.^[112;113]

Die $\text{N-H}\cdots\pi$ Brücke ist zudem mit einem Abstand (d) von 2,8 Å und einem nahezu linearen Winkel energetisch stabilisiert. Die Brücken formen dabei eine helikale Anordnung (2_1 -Achse) parallel zur b -Achse. Die Struktur hat eine monokline Zelle ($a = 21,82$ Å; $b = 5,87$ Å; $c = 8,39$ Å; $\beta = 101,01^\circ$) in der Raumgruppe $P2_1/c$.

Im Vergleich mit den Strukturen der primären n -Amine fällt eine gewisse Ähnlichkeit ins Auge, die sich in den Motiven der Packung wiederfinden lässt. Die b -Achse stimmt in der Größenordnung mit den kürzesten Achsen in den Kristallen der n -Amine überein.

Die längste Achse ist etwa so groß wie die längste Achse im Propylamin. Diese Analogien sind, bei der Betrachtung der Projektionen in \overline{ab} und \overline{ac} , kein Zufall.

In der Abbildung 40 zeigt sich eine vergleichbare Ausrichtung der Moleküle in der Zelle. Der Blick auf die \overline{ac} Ebene zeigt, wie bei den ungeraden n -Aminen, ein antiparalleles „wellen“-förmiges Motiv (gebildet aus den zwei gegenläufigen Achsen). Die \overline{ab} -Projektion offenbart ebenfalls Übereinstimmungen. Im Unterschied zu den

n -Aminen werden jedoch keine Verbrückungen parallel zur b -Achse geformt. Dies ist verständlich, da sich durch die Wasserstoffbrücken keine Netzwerke, sondern lediglich Ketten bilden. In Abbildung 40 sind die dem Betrachter näher liegenden Moleküle (mit Schatten) hervorgehoben dargestellt.

Definiert man eine Ebene, die durch die hervorgehobenen Moleküle verläuft, so ist zu erkennen, dass die Wasserstoffbrücken zwischen den Aminogruppen gleicher Ebene unterschiedlich lang zu den Brücken zwischen unterschiedlichen Ebenen sind (siehe Abbildung 40). Dies entspricht der Verbrückung in den primären n -Aminen (siehe Abbildung 26, Abbildung 34 und Abbildung 35). Eine relative Übereinstimmung der Werte für die längste kristallographische Zellachse mit der von Propylamin ist damit verständlich. Der gebildete Winkel der Moleküle zueinander und die antiparallele Anordnung der Wasserstoffbrücken der Ketten zeigen hingegen Analogien zu der Festkörperstruktur von Butylamin.

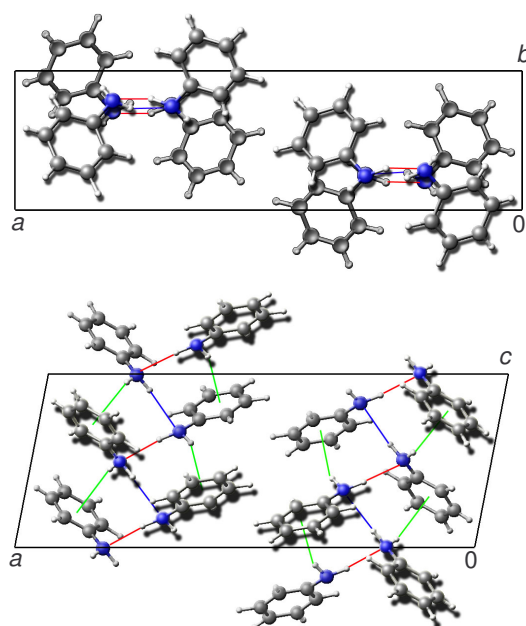


Abbildung 40: Struktur des Anilins in Projektion auf die \overline{ab} (oben) und die \overline{ac} Ebene (unten). Lange $\text{N-H}\cdots\text{N}$ Brücken sind blau, kurze rot und $\text{N-H}\cdots\pi$ Brücken sind grün skizziert.

Der Schmelzpunkt von Anilin liegt mit 267 K zwischen den Schmelzpunkten von Heptylamin (255 K) und Octylamin (273 K). Dies weist auf eine deutliche Stabilisierung der Struktur durch die starken $\text{N-H}\cdots\text{N}$ und $\text{N-H}\cdots\pi$ Brücken hin. Das für Aromaten typische Fischgrätenmuster^[115] sowie $\text{C-H}\cdots\pi$ Brücken und π - π Interaktionen sind hingegen nicht zu beobachten. Die Struktur wird damit größtenteils von den Aminogruppen-Wechselwirkungen bestimmt.

5.4.2 *para*-Dianilin

Wie Anilin, so ist auch die Kristallstruktur von *para*-Dianilin in der CSD hinterlegt (PENDAM). Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ ($a = 8,37 \text{ \AA}$, $b = 5,97 \text{ \AA}$, $c = 22,95 \text{ \AA}$; $\beta = 93,58^\circ$) mit drei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Wiederum kann dies als Indiz für starke Wechselwirkungen zwischen den Molekülen angesehen werden.

Zusätzlich zu den $\text{N-H}\cdots\text{N}$ Brücken sind erneut $\text{N-H}\cdots\pi$ Interaktionen ersichtlich. In der \overline{ac} -Projektion ist eine versetzte, parallele „Wellen“-Anordnung wie bei

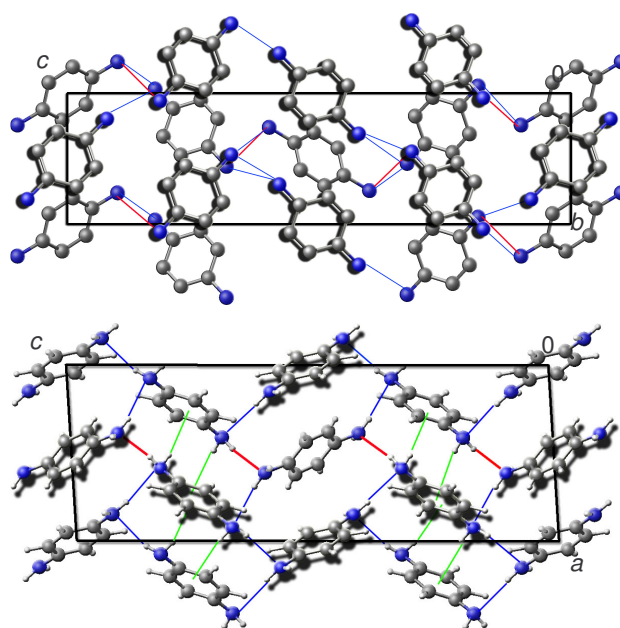


Abbildung 41: Struktur des Anilins in Projektion auf die \overline{bc} (oben) und die \overline{ac} Ebene (unten). Lange $\text{N-H}\cdots\text{N}$ Brücken sind blau, kurze rot und $\text{N-H}\cdots\pi$ Brücken sind grün skizziert. Zur Übersichtlichkeit sind in der \overline{ab} -Projektion die Wasserstoffatome ausgeblendet.

den geraden *n*-Aminen zu erkennen (siehe Abbildung 41). Hier gilt es jedoch zwischen unterschiedlichen Wasserstoffbrücken-Ketten zu unterscheiden. Die zwei Aminogruppen des Diamins bilden Wasserstoffbrücken-Ketten aus, die antiparallel zueinander stehen. Die \overline{bc} -Projektion ist weniger übersichtlich. Durch die unterschiedlichen Brücken sind die Moleküle dreidimensional verknüpft. Wieder zeigt sich, dass eine Netzelebene parallel zur *b*-Achse, wie in den *n*-Aminen, aus sterischen Gründen nicht erfolgt. Die Brücken-Abstände (d) zwischen Stickstoff und Wasserstoff ($\text{N-H}\cdots\text{N}$) liegen zwischen 2,3 und 2,6 \AA .

Erneut sind keine typischen Fischgrätenmuster sowie keine $\text{C-H}\cdots\pi$ Brücken und π - π Interaktionen erkennbar.

5.4.3 *tert*-Butylamin

Durch den voluminösen Kohlenwasserstoffrest kann die Aminogruppe keine vierfache Wasserstoffbrücken-Bildung realisieren. Aus diesem Grund wird lediglich ein Proton zur Bildung von Brücken genutzt. Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ ($a = 6.09 \text{ \AA}$, $b = 10.08 \text{ \AA}$, $c = 27.61 \text{ \AA}$; $\beta = 92,43^\circ$) mit drei Molekülen pro asymmetrischer Einheit. Mit nur zwei Wasserstoffbrücken pro Amino-Funktion ist die Struktur des *tert*-Butylamins nicht vergleichbar mit den oben besprochenen *n*-Aminen. Bei Analogie-Recherchen muss daher eine andere funktionelle Gruppe gesucht werden, die lediglich eine Wasserstoffbrücke untereinander aufbaut. Durch Verwendung lediglich eines Protons wird die gebildete Brücke darüber hinaus energetisch gestärkt. Daher sollte eine vergleichbare funktionelle Gruppe auch relativ starke Brücken bilden.

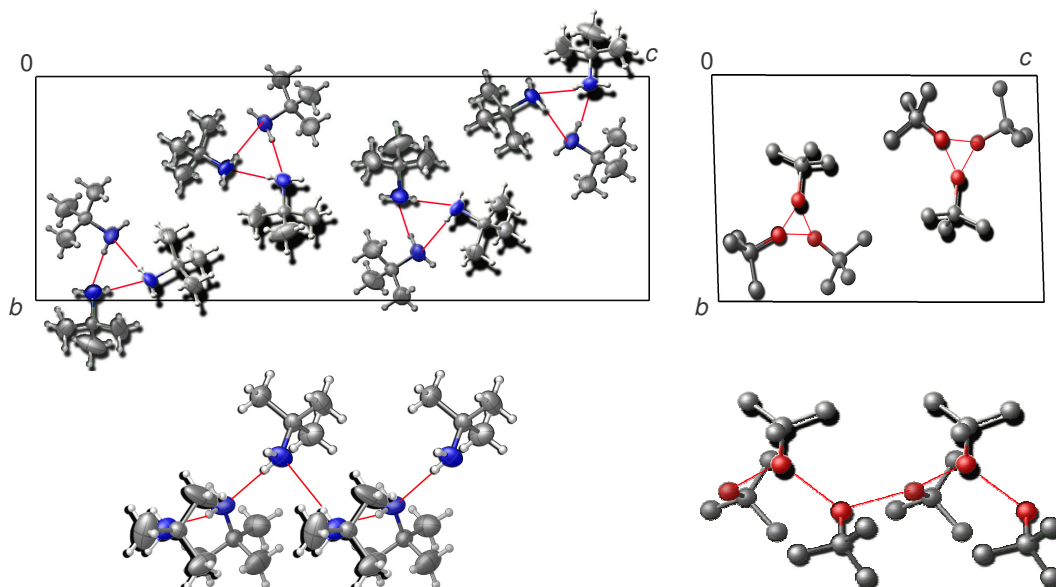


Abbildung 42: Wasserstoffbrücken-Ketten in der Struktur von *tert*-Butylamin (links) und *tert*-Butanol (rechts). Blick auf die Ketten in der bc -Projektion (oben). Kettenverlauf parallel zur a -Achse (unten).

Ein idealer Vergleichspartner, um die Kristallpackung leichter zu verstehen, ist die Alkoholgruppe bzw. die Struktur des *tert*-Butanols. Diese ist in der *CSD* hinterlegt (VATSAK). Tatsächlich zeigen die beiden Strukturen gleiche Motive. Wie im *tert*-Butylamin Kristall befinden sich auch in der *tert*-Butanol Struktur drei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Bei einem grafischen Vergleich der beiden Ketten (siehe Abbildung 42) sind viele Parallelen erkennbar.

Tatsächlich sind die Werte zweier Achsen vergleichbar groß ($a_{\text{Alkohol}} = 6,39 \text{ \AA}$, $b_{\text{Alkohol}} = 9,48 \text{ \AA}$, $c_{\text{Alkohol}} = 15,13 \text{ \AA}$, $\alpha = 85,5^\circ$, $\beta = 79,6^\circ$, $\gamma = 76,0^\circ$). Die dritte Achse des Alkohols ist annähernd halb so groß wie die des Amins.

Im *tert*-Butylamin sind die Stickstoffatome zwischen 3,3 und 3,4 Å voneinander getrennt. Diese geringe Distanz (D) und der nahezu lineare N-H \cdots N Winkel (zwischen 170 und 178°) entspricht der Definition einer starken Wasserstoffbrücke (siehe Kapitel 3).

Im *tert*-Butanol beträgt die Distanz der verbrückten Sauerstoffatome 2,7 Å. Die Ketten sind helical mit einer nicht-kristallographischen, dreizähligen Schraubenachse in Richtung der a -Achse ausgerichtet. Die Helix-Bildung durch über Wasserstoffbrücken verkettete Moleküle in Alkohol-Strukturen ist häufig zu finden.^[94;95]

Auch im Isopropanol sind diese schraubenartigen Motive zu beobachten (siehe Abbildung 43).^[51]

Auf Grund der sterischen Hinderung scheint das *tert*-Butylamin-Molekül in seiner Struktur dem Alkohol mit gleichem Kohlenwasserstoffrest in dessen Kristallgitter vergleichbar zu sein.

Die Inhibition einer möglichen Wasserstoffbrücke des Amins stärkt die verbleibende und führt zur Bildung einer stärkeren Brücke. Die helicale Anordnung wird wahrscheinlich durch die *tert*-Butyl-Gruppe bedingt.

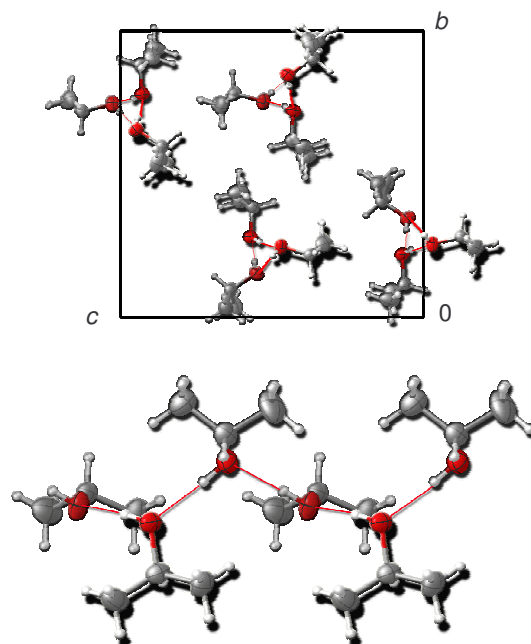


Abbildung 43: Wasserstoffbrücken-Ketten in der Struktur des Isopropanols. Oben: Projektion der bc -Ebene. Unten: Ketten parallel zur a -Achse.

5.4.4 Isopropylamin

Isopropylamin kristallisiert mit zwei Molekülen pro asymmetrischer Einheit in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ ($a = 10,25 \text{ \AA}$, $b = 5,34 \text{ \AA}$, $c = 17,30 \text{ \AA}$, $\beta = 106,7^\circ$). Die sterische Abschirmung der Isopropyl-Gruppe verhindert erneut die Vierfach-Verbrückung der Stickstoffatome. Der Raumbedarf der Gruppe ist jedoch geringer als derjenige der *tert*-Butyl-Gruppe und ermöglicht der Aminogruppe eine Dreifach-Koordination. Diese Dreifach-Verknüpfung macht einen Vergleich mit Isopropanol und dessen Zweifach-Verknüpfung (siehe Abbildung 47) unmöglich. Die Abstände zwischen den Stickstoffatomen (D) betragen 3,1 bis 3,4 \AA . Im Vergleich zur Tabelle 3 werden somit durchschnittlich kurze Distanzen gebildet.³¹

Die daraus folgenden Ketten sind in einer nicht kristallographischen 4er-Helix miteinander verbunden (siehe Abbildung 44).

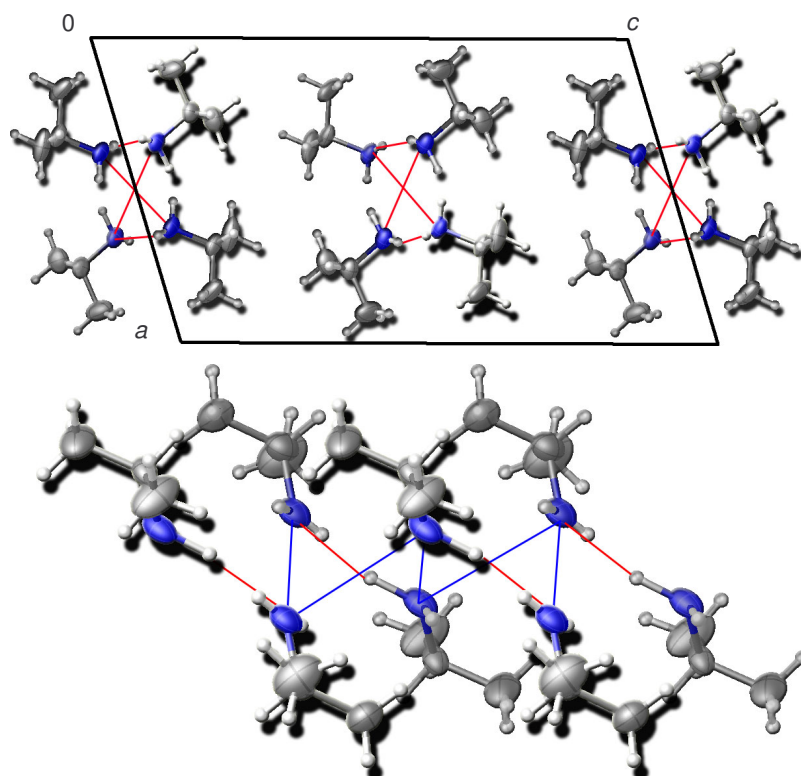


Abbildung 44: Wasserstoffbrücken-Ketten in der Struktur des Isopropylamins. Oben: Projektion der $\bar{a}c$ -Ebene. Unten: Ketten parallel zur *b*-Achse.

³¹

In der liegen die geringeren Distanzen für Wechselwirkungen im Durchschnitt bei 3,16 \AA .

5.4.5 *tert*-Octylamin

In der Kristallstruktur des *tert*-Octylamins kann wie bei der Kristallstruktur von *tert*-Butylamin aus sterischen Gründen nur eine Zweifach-Verbrückung der Aminogruppe erfolgen. Eine Helix bzw. schraubenförmige Kette wird jedoch nicht gebildet. Wie bei vielen Alkoholen mit sterisch anspruchsvollen Kohlenwasserstoffgruppen wird daher eine ringförmige Anordnung gebildet.

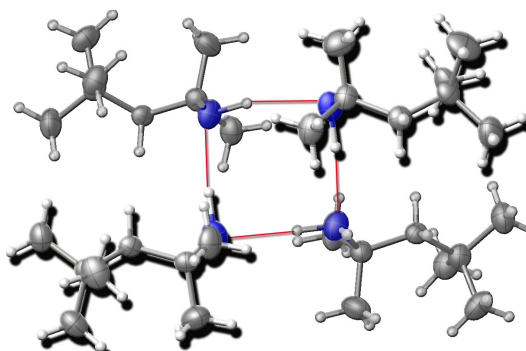


Abbildung 45: 4er-Ring-Motiv in der Struktur des *tert*-Octylamins

Im *tert*-Octylamin werden Vierringe gebildet (siehe Abbildung 45). Es kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* ($a = 20,49 \text{ \AA}$; $b = 12,31 \text{ \AA}$; $c = 29,51 \text{ \AA}$) mit vier Molekülen pro asymmetrischer Einheit und ist damit zentrosymmetrisch. Die kurzen Distanzen (D) zwischen den Wasserstoff- und den Stickstoffatomen ($2,1$ bzw. $2,2 \text{ \AA}$) und der nahezu lineare $\text{N-H}\cdots\text{N}$ Winkel von ca. 170° , weisen auf eine starke Brücke hin. Die vier Moleküle bilden über ihre Wasserstoffbrücken eine Ebene parallel zu \overline{ac} . Wie in Abbildung 46 erkennbar, sind die Moleküle abwechselnd hinter und vor der Ebene, die durch die Wasserstoffbrücken aufgespannt wird, angelagert.

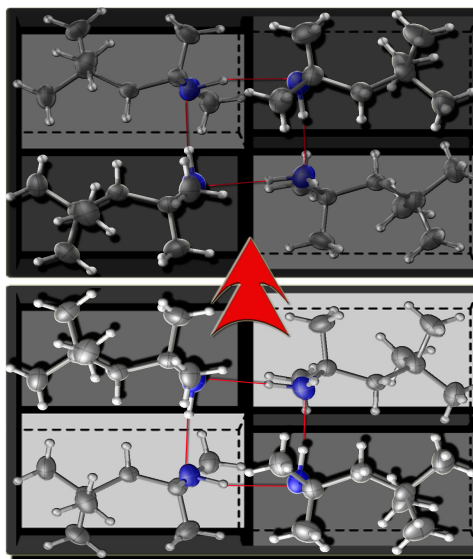


Abbildung 46: Entwicklung der Molekülpackung im *tert*-Octylamin Kristall. Zwei Ringe werden übereinander gelegt (siehe Text).

Die Packung der Ringe im Kristall ist auf den ersten Blick sehr kompliziert, ergibt sich allerdings direkt aus der Anordnung der Moleküle im Ring-Motiv.

Dabei sollten die entstandenen Freiräume durch die Ausrichtung vor und hinter den Brücken durch Moleküle

anderer Ringe ausgefüllt werden. Daraus ergibt sich eine Verschiebung des Rings in der nächsten Ebene. Verdeutlicht werden soll dies in der Abbildung 46 und in der Abbildung 47. Betrachtet man die Skizzen, so ergibt sich ein schachbrettartiges Muster für die Anordnung der Moleküle.

Helle Felder (mit Molekülen unter der Papierebene), sowie dunkle Felder (mit Molekülen über der Papierebene) sollten bei einer Stapelung übereinander liegen. Dies geschieht entweder durch direktes Übereinanderlegen der Ebenen oder über eine Schraubung (angedeutet in der Abbildung durch den roten Pfeil). Durch die Verschiebung der Ebenen erfolgt eine Anordnung wie in Abbildung 47.

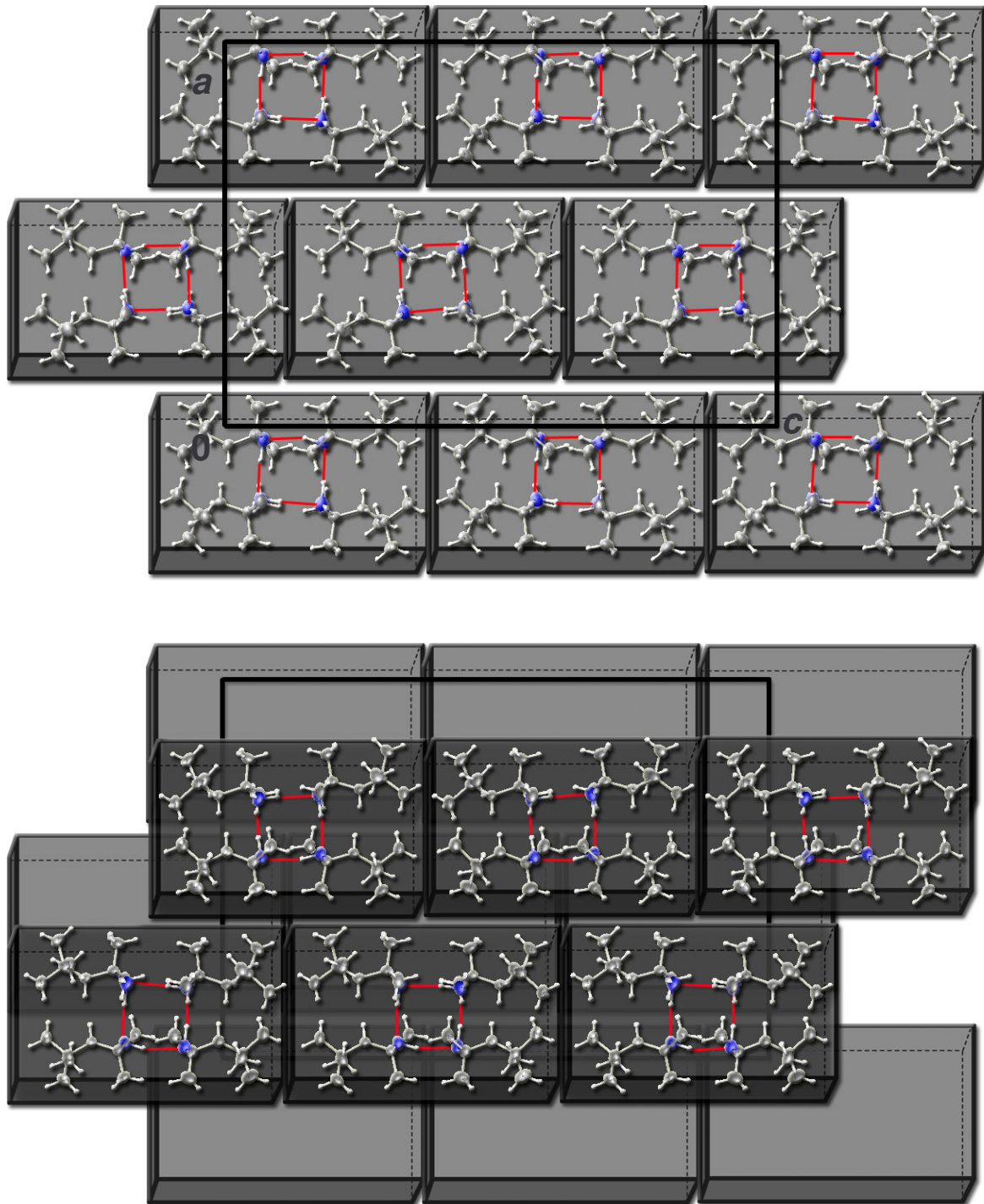


Abbildung 47: Verdeutlichung der Stapelung der im *tert*-Octylamin. Die Vierfach-Einheiten in der ac -Ebene (oben) werden dabei durch verschobene Einheiten in der nächsten Ebene überdeckt.

5.4.6 Ethyldiamin

Die Struktur des Ethyldiamins ist in der *CSD* hinterlegt (ETDIAM01^[104]). Es kristallisiert mit einem halben Molekül pro asymmetrischer Einheit in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ ($a = 5,05 \text{ \AA}$, $b = 7,16 \text{ \AA}$, $c = 5,48 \text{ \AA}$, $\beta = 115,4^\circ$).

Die Diskussion des *para*-Dianilins und der primären *n*-Amine lässt eine Vierfach-Verbrückung des Stickstoffatoms erwarten. Zusätzlich sollten die typischen

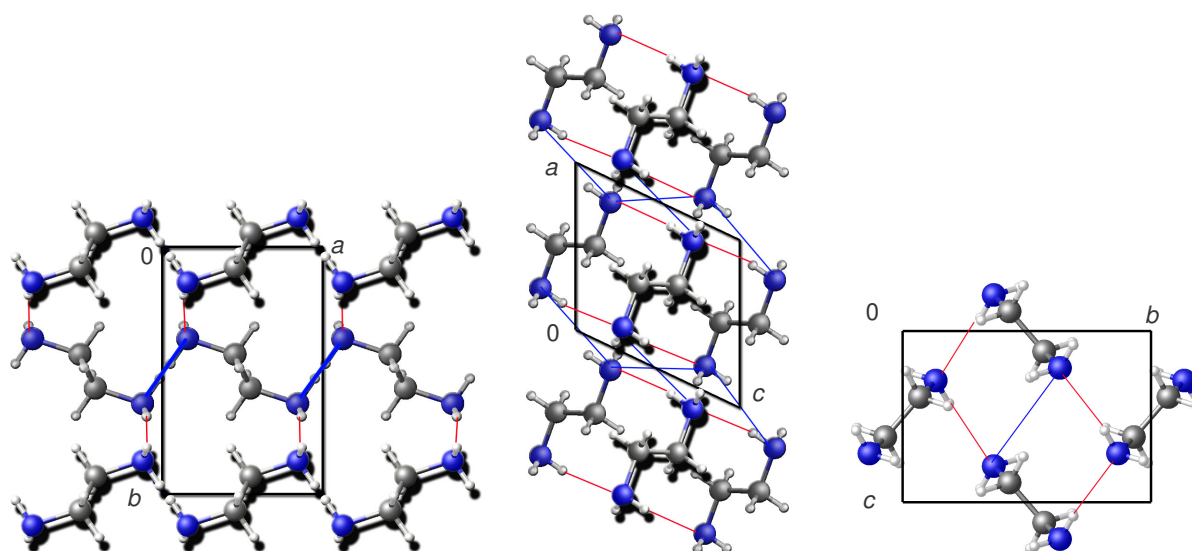


Abbildung 48: Die drei Projektionen der Struktur von Ethyldiamin (von links nach rechts \overline{ab} , \overline{ac} und \overline{bc}).

Wasserstoffbrücken-Netzwerke gebildet werden, da ihre Bildung nicht sterisch gehindert wird. Tatsächlich sind die gebildeten Netzwerke nicht mit denen der primären Amine vergleichbar. Das Stickstoffatom ist lediglich von drei Wasserstoffbrücken umgeben. Zu einem vierten Stickstoffatom beträgt der Abstand (D) $3,8 \text{ \AA}$, und es liegt keine Wasserstoffbrücke vor.³² In Abbildung 48 werden die drei Projektionen der \overline{ab} , \overline{ac} und \overline{bc} -Ebene gezeigt. Wie bei den kurzkettigen primären *n*-Aminen (siehe Kapitel 5.2) zeigt auch Ethyldiamin Abweichungen von den „normalen“ α,ω -Diamin Kristallstrukturen.^[104] Wie bei Methylamin kann auch hier eine bei langkettigen Vertretern nicht beobachtete sterisch ungünstige Struktur gebildet werden.

³²

Weder Winkel noch Abstand des benachbarten Wasserstoffatoms stimmen mit der oberen Definition der Brücken überein.

5.5 Mehrkomponenten Kristallsysteme der Amine

5.5.1 Hydrate der primären *n*-Amine

Wie bei Aceton (siehe Kapitel 4.1.1.) sollen zunächst die Hydrate der Amine betrachtet werden.

Schon die hinterlegten Strukturen der Hydrate in der *CSD* zeigen die Vielfältigkeit beim Verhältnis und der Anordnung der Aminmoleküle zu Wassermolekülen (siehe Tabelle 4). Es gilt hier zwischen Clathrat-Strukturen und Kristallen mit kleineren molekularen Verhältnissen (< 1 : 6) mit heteromolekularen Interaktionen zu unterscheiden.

Tabelle 4: Verhältnisse (Amin zu Wasser) in einer Auswahl von Amin-Hydraten

Amin	Verhältnis Amin : Wasser in Clathrat-Hydraten	Verhältnis Amin : Wasser in Hydraten mit niedrigem molekularem Verhältnis
Ethylamin	1 : 7,7 (QQQCJG)	1 : 0,5 (YECVUX)
Ethyldiamin		1 : 1 (SOWSUS) 1 : 2 (GIXDAS)
Propylamin	1 : 6,5 (PROAMHO2, PROAMH10, PROAMH11) 1 : 10 (QQQCJA)	1 : 0,5 (SOWVOP)
Isopropylamin	1 : 8 (IPRAMH10, QQQCJD)	
1,3-Propyldiamin		1 : 3 (GIXDIA)
Butylamin		1 : 0,5 (YECWEI) 1 : 1 (YECWIM)
<i>tert</i> -Butylamin	1 : 7,25 (RABJOP) 1 : 9,75 (BUTAHC10) 1 : 11 (tbacxsc)	1 : 0,25 (tbwxsc30) ^a 1 : 1 (tbwxsc20) ^a
1,4-Butyldiamin		1 : 5 (GIXDUM) 1 : 1 (SOWSEC)
Hexylamin		1 : 0,5 (SOWVAB)
1,6-Hexyldiamin		1 : 2 (GIXDEW) 1 : 1 (SOWTIH)
1,7-Heptyldiamin		1 : 3 (GIXDOG)
1,8-Octyldiamin		1 : 1 (SOWSIG)

^a Bisher unveröffentlichte Struktur

Bei den in der *CSD* vorhandenen Strukturen fehlen teilweise die 3D Koordinaten der Atome. Die Vollständigkeit der gezeigten Strukturen ist zusätzlich nicht zwingend notwendig und weitere Strukturen mit unbekannten Verhältnissen könnten gebildet werden.

Eine umfassende Diskussion aller Hydrate kann auf Grund ihrer Mannigfaltigkeit und des begrenzten Raumes dieser Arbeit nicht erfolgen. Daher kann lediglich ein repräsentativer Überblick gegeben werden, in dem die Unterschiede prinzipiell an ausgewählten Beispielen skizziert sind. Wie in den vorigen Kapiteln wird dabei zwischen primären mono *n*-Aminen und den oben gewählten Isomeren unterschieden. Aus Tabelle 4 ist zu entnehmen, dass kurzkettige *n*-Amine Clathrate bilden können, während langkettige *n*-Amine als Hydrate mit niedrigem molekularem Verhältnis kristallisieren.

Ethylamin und Wasser formen eine kubische Struktur ($a = 12,17 \text{ \AA}$) mit einer möglichen Raumgruppe $Pm3n$.³³ Dies entspräche einem *SI*-Typ analog der natürlichen Gashydrate. In der Literatur wird jedoch darauf hingewiesen, dass die nachgewiesene Stöchiometrie nicht mit derjenigen der natürlich vorkommenden Gashydrat-Modifikationen übereinstimmt. Somit ist eine Besetzung einzelner Gitterpositionen durch Aminogruppen und damit heteromolekulare Wasserstoffbrücken wahrscheinlich.^[116] Dieses Verhalten ist bei den Gashydraten dagegen unbekannt. Hier liegen die Gastmoleküle isoliert innerhalb der Käfige vor, und es lassen sich keine signifikanten Kontakte mit den Wassermolekülen nachweisen.

Für Propylamin sind zwei Clathrat Modifikationen bekannt. Diese beiden Hydrate unterscheiden sich in ihren Schmelzpunkten (259 K und 236 K) und ihren molekularen Verhältnissen (ca. 1 : 8 und ca. 1 : 6).^[117] Die höher schmelzende Modifikation kristallisiert in einem hexagonalen System mit der möglichen Raumgruppe $P6/mmm$. Dies entspräche einem *SH*-Typ.^[116] Der Trend, in dem das kleinere Ethylamin zur Bildung von Clathrat-Hydrat mit kleineren Käfigen gegenüber dem größeren Propylamin führt, stimmt gut mit den theoretischen Betrachtungen überein (siehe Kapitel 4.1.1.). Erneut stimmt die Stöchiometrie nicht mit derjenigen der idealen *SH*-Struktur überein. Dies weist ebenso auf einen Austausch von Wassermolekülen durch Aminmoleküle im Gitter hin.

Die niedrig schmelzende Form bildet eine monokline Zelle ($P2_1/n$). Eine solche Anordnung ist in keinem natürlich vorkommenden Gashydrat beobachtet worden. Diese Abweichung von den drei beschriebenen Gittertypen wird vermutlich durch die starken Wechselwirkungen zwischen Wasser und der Aminfunktion verursacht. Sie setzt sich gegenüber den homomolekularen Wechselwirkungen der Wassermoleküle durch. Das bedeutet, dass in der Kristallstruktur Wassermoleküle im Wirts-Gitter durch Aminogruppen ersetzt sind. Damit ist das Amin über Wasserstoffbrücken an der Ausbildung der Gitterstruktur beteiligt und damit nicht isoliert. Die Brücken führen wiederum zur Bildung neuer Käfigarten.^[117], die zum Teil größere Lücken aufweisen³⁴ Von *n*-Butylamin sind keine Clathrat-Strukturen bekannt. Dies ist leicht mit der Größe des Moleküls zu erklären. Im Gegensatz dazu sind von dem kompakteren *tert*-Butylamin drei verschiedene Clathrate beschrieben (siehe unten).^[54;118]

³³ Die Zelle wurde 1967 von *R.K. McMullan et al.* bestimmt.^[116] Die Koordinaten der Atome konnten nicht bestimmt werden. Es wurden jedoch mögliche alternative Raumgruppen vorgeschlagen.

³⁴ Da die Amine einen niedrigeren Schmelzpunkt gegenüber Wasser aufweisen, ist die niedrigere Schmelztemperatur durch das größere Verhältnis von Amin zu Wasser zu erklären. Weiter können auch starke Wechselwirkungen den Kristall energetisch stabilisieren.

Bei den Hydraten mit einem geringeren Gehalt an Amin sind zwei Typen zu unterscheiden (siehe Tabelle 4). Ein 1 : 0,5 und/oder ein 1 : 1 Hydrat scheinen von den meisten *n*-Aminen, Isoaminen und α,ω -Diaminen bevorzugt gebildet zu werden. Bei beiden Strukturtypen sind Wasserstoffbrücken zwischen der Aminogruppe und dem Wassermolekül zu beobachten.

Die Hydrate weisen verbrückte Netzwerke parallel zu einer kristallographischen Zellebene auf. Die Kohlenwasserstoff-Reste bilden wie in den Kristallen der *n*-Amine hydrophobe Bereiche im Gitter.³⁵

Von Ethylamin ist nur eine Hydratstruktur mit niedrigem molekularem Verhältnis von 1 : 0,5 in der CSD hinterlegt. Die Tatsache, dass ein 1 : 1 Hydrat nicht bekannt ist, läßt nicht zwangsläufig darauf schließen, dass es nicht existiert.

In Abbildung 49 sind die Wasserstoffbrücken-Netzwerke und die sich daraus ergebenden aliphatischen Bereiche in der \overline{bc} -Projektion gut zu erkennen.

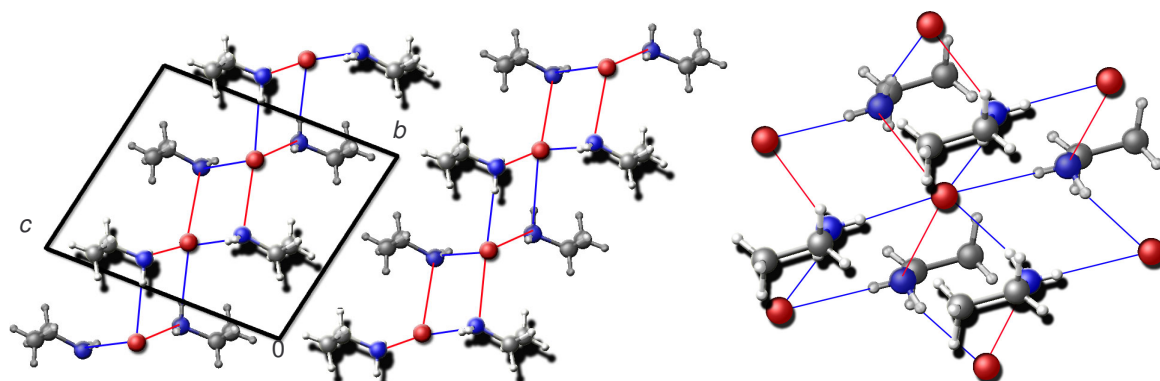


Abbildung 49: Wasserstoffbrücken-Netzwerke parallel zur \overline{ab} -Ebene im Ethylamin-Hemihydrat (Ref-Code: YECVUX, links \overline{bc} -Projektion, rechts \overline{ab} -Projektion). Zur Vereinfachung wurden die Wasserstoffatome der Wassermoleküle entfernt.

Alle Wasserstoffbrücken in der Kristallstruktur sind heteromolekular ($\text{N-H}\cdots\text{O}$ bzw. $\text{O-H}\cdots\text{N}$).³⁶ In den Netzwerken ist jedes Stickstoffatom dreifach und jedes Sauerstoffatom oktaedrisch durch Wasserstoffbrücken vernetzt (siehe Abbildung 49 rechts). *Janeda* und *Mootz*^[119] weisen auf die Analogien zwischen diesem Hemihydrat und dem des Butylamins hin. Beide Hydrate besitzen dabei die gleiche Topologie der Brücken.³⁷

³⁵ Die Wasserstoffbrücken bilden Netzwerke zwischen den polaren, hydrophilen Gruppen aus. Die Kohlenwasserstoffketten bilden hydrophile Ebenen parallel zu den Netzwerken der Wasserstoffbrücken. Es kommt hier zu den typischen aliphatischen Wechselwirkungen, wie sie auch in Kapitel 5.3 (bei den *n*-Aminen und deren *Hirshfeld*-Plots) beschrieben wurden.

³⁶ Das Ethylamin Hemihydrat kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\overline{1}$ ($a = 5.10$, $b = 8.14$, $c = 9.39$ Å, $\alpha = 100.41$, $\beta = 98.41$, $\gamma = 97.96^\circ$).

³⁷ Diese Topologie der $\text{N-H}\cdots\text{O}$ und $\text{O-H}\cdots\text{N}$ Brücken entspricht der wechselseitigen Koordination der Ionen im Gitter des Cadmiumiodid-Strukturtyps: $[\text{ON}_{6/3}]^-\sim[\text{CdI}_{6/3}]$.

Das Propylamin-Hemihydrat zeigt in seiner Kristallstruktur ein vergleichbares Motiv wie das Ethylamin-Hemihydrat (siehe Abbildung 50).

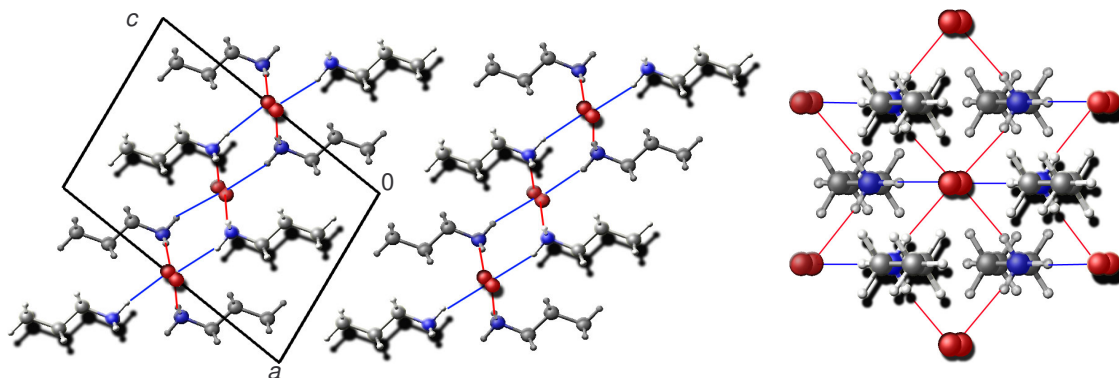


Abbildung 50: Ausschnitte aus der Kristallstruktur des Propylamin-Hemihydrats. (Ref-Code: SOWVOP, links ac -Projektion, rechts Blick auf das Wasserstoffbrücken-Netzwerk). Wasserstoffbrücken der Wassermoleküle wurden entfernt. Die Aminogruppe und die Wassermoleküle sind fehlgeordnet.

Auffällig sind die Unterschiede zum Hemihydrat des Ethylamins, die sich auf den ersten Blick aus der verschiedenen Symmetrie der beiden Strukturen und der Fehlordnung ergeben.³⁸ Im Vergleich zum Hemihydrat des Ethylamins liegen die Wassermoleküle zwischen den Flächen, die von den Molekülen gebildet werden (in Abbildung 50 horizontale Schichten). Zusätzlich ist die Anordnung der Moleküle, die dem Betrachter näher liegen, und solcher, die weiter entfernt sind, unterschiedlich. Um eine entsprechende Abbildung der beiden Hydrate zu wählen, muss die Abbildung 45° um die c -Achse rotiert werden (siehe Abbildung 54).

In der Ansicht der Netzwerke (Abbildung 49 und Abbildung 50 rechts) ergeben sich weitere Unterschiede bei den verschiedenen Längen der Brücken. Diese Differenzen sind gut durch eine gesonderte Ansicht der Umgebung der Wassermoleküle zu erkennen (siehe Abbildung 51).

In den beiden Kristallen sind Stickstoffatome tetraedrisch und Sauerstoffatome oktaedrisch koordiniert.

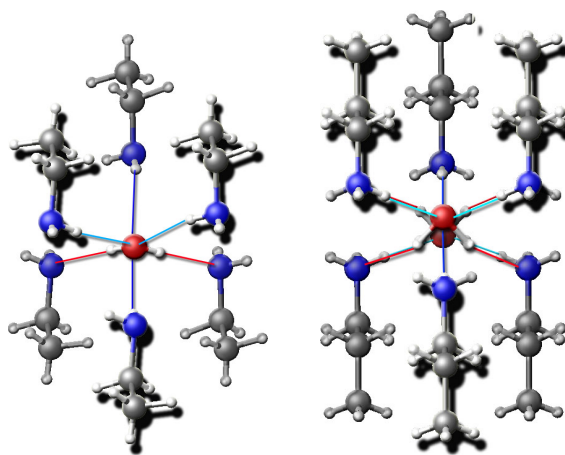


Abbildung 51: Oktaedrische Koordination der Wassermoleküle im Ethylamin- (links) und im Propylamin- (rechts) Hemihydrat.

³⁸ Das Propylamin Hydrat kristallisiert in einem monoklinen Gitter ($a = 9,11$, $b = 4,51$, $c = 12,62$ Å, $\beta = 101,8^\circ$) in der Raumgruppe $C2/m$.

Bei der oktaedrischen Koordination des Wassermoleküls im Ethylamin-Hemihydrat sind drei Arten von Kontakten mit unterschiedlicher Distanz erkennbar. Der erste, starke Kontakt ($\text{H}\cdots\text{N}$) hat Distanzen zwischen $d = 2,0$ und $2,1$ Å (in der Abbildung 51 rot skizziert). Desweiteren sind noch vier weitere Wechselwirkungen mit jeweils zwei Wasserstoffbrücken von $d = 2,3$ und $2,6$ Å Länge zu beobachten (in Abbildung 51 grün und blau skizziert).

Im Propylamin Hemihydrat können jedoch nur zwei Abstände (d) unterschieden werden. Der Grund hierfür ist die Fehlordnung der Wassermoleküle und der Aminogruppen. Die kürzeren, in der Abbildung horizontal skizzierten Brücken, sind mit einer Länge von $2,0$ bis $2,3$ Å nahezu ebenso lang wie die im Ethylamin-Hydrat.³⁹ Zusätzlich sind die (vertikal, in blau gekennzeichneten) längeren Brücken mit $2,3$ bis $2,4$ Å wesentlich kürzer als die im Ethylamin-Hemihydrat. Resultierend hieraus kann eine energetische Stabilisierung der Netzwerke angenommen werden.

Auch Butylamin und Hexylamin kristallisieren als Hemihydrat und weisen gleiche Packungs-Motive auf (siehe Abbildung 52).

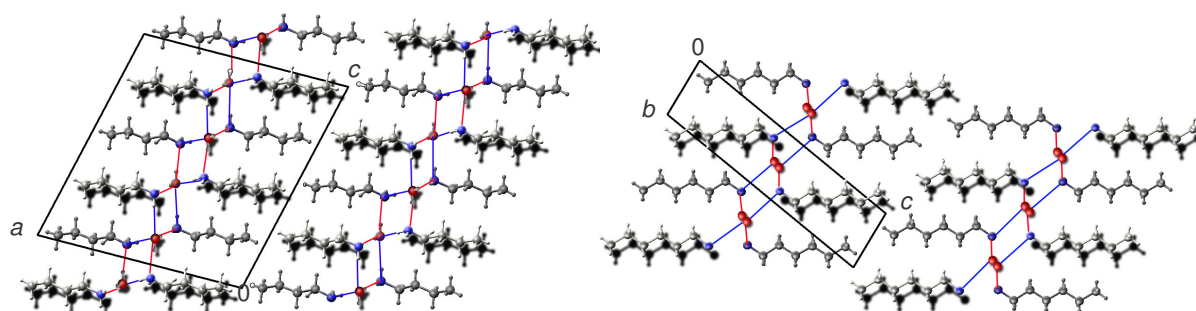


Abbildung 52: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von Butylamin- (links) und Hexylamin- (rechts) Hemihydrat. Die fehlgeordneten Wasserstoffatome des Hexylamin-Hemihydrats wurden entfernt.

Das kristalline Hydrat des Butylamins zeigt dabei gute Übereinstimmungen mit der in Abbildung 49 gezeigten Ethylamin-Hemihydrat Struktur. Das Gitter des Hexylamins weist dagegen starke Ähnlichkeiten gegenüber dem des Propylamin-Hemihydrats auf. Die Wassermoleküle und Aminogruppen der Hexylamin-Hemihydrat Struktur sind wie beim Propylamin-Hydrat fehlgeordnet. Verantwortlich für die Unterschiede in den Abbildungen (49, 50 und 52) der beiden Strukturen sind wiederum die Symmetrie und die Fehlordnung.⁴⁰

³⁹ Gemessen wurden die kürzesten Brücken der Form $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ und $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, analog dem Ethylamin Hemihydrat.

⁴⁰ Butylamin-Hemihydrat kristallisiert monoklin ($a = 14,99$, $b = 5,09$ Å, $c = 16,15$ Å, $\beta = 103,5^\circ$) in der Raumgruppe $P2_1/c$. Das Kristallgitter des Hexylamin-Hemihydrats ist triklin ($a = 4,36$ Å, $b = 5,31$ Å, $c = 18,54$ Å, $\alpha = 82,28$, $\beta = 89,65$, $\gamma = 66,02^\circ$) mit der Raumgruppe $P\bar{1}$.

Das einzig bekannte 1:1 Hydrat der primären *n*-Amine ist das Butylamin-Monohydrat. Hier existieren neben der $\text{N-H}\cdots\text{O}$ und $\text{O-H}\cdots\text{N}$ Brücken auch homomolekulare Brücken der Form $\text{O-H}\cdots\text{O}$ zwischen den Wassermolekülen. In Abbildung 53 sind Ausschnitte aus dem Kristallgitter des Hydrates abgebildet.

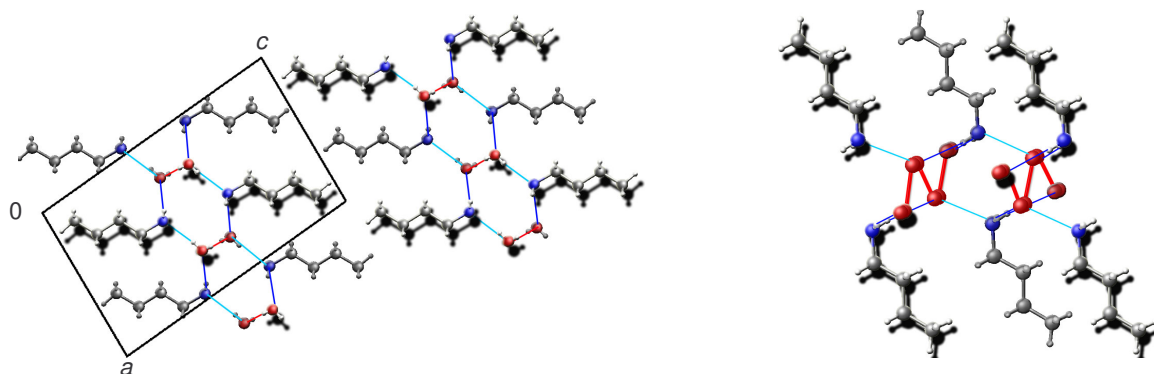


Abbildung 53: Ausschnitte aus dem Kristallgitter des Butylamin-Monohydrats (Projektion der ac -Ebene links; Wasserschichten zwischen den Aminmolekülen rechts). Kurze Kontakte sind absteigend nach ihrer Länge rot, türkis und blau gekennzeichnet.

Die aus den Brücken zwischen den Wassermolekülen resultierenden Wasser-Netzwerk-Ebenen bestehen aus tetraedrisch koordinierten Sauerstoffatomen. Die Wasserstoffatome der Moleküle weisen eine Fehlordnung auf. Die kürzeste Wasserstoffbrücken Distanz (d) zwischen den Wassermolekülen beträgt $1,9 \text{ \AA}$. Sie kann damit als starke Wasserstoffbrücke angesehen werden. Das Stickstoffatom der Aminogruppe ist dreifach verknüpft.

Betrachtet man die Hydrate der primären *n*-Amine mit niedrigem molekularem Verhältnis, so können einige Gemeinsamkeiten abgeleitet werden. Zunächst ist es möglich bei jeder Struktur zwischen aliphatischen und polaren Bereichen zu unterscheiden. Für Untersuchungen von alternierenden Effekten, wie sie bei den Reinstoff-Kristallen der *n*-Amine durchgeführt wurden, ist die Anzahl an Strukturen zu gering. Zusätzlich fehlen Strukturen längerkettiger Hemihydrate von Aminen mit ungerader Anzahl an Kohlenstoffatomen. Die bekannten Hemihydrate zeigen außerdem untereinander zu große Differenzen, um aus ihnen Packungsmethoden abzuleiten. Zwar zeigen alle Hemihydrate die gleiche Anordnung von Wasserstoffbrücken zur Knüpfung der Netzwerke, jedoch sind die Kohlenwasserstoffketten unterschiedlich angeordnet. Wie oben geschildert, können die Strukturen von Propyl- und Hexylamin-Hemihydrat 45° um eine kristallographische Zellachse rotiert werden, um eine vergleichende Abbildung zu den oben gewählten Abbildungen von Ethyl- und Butylamin-Hemihydrat zu ermöglichen. Umgekehrt ist dieses jedoch nicht möglich.

In Abbildung 54 sind die vergleichenden Darstellungen der vier Hemihydrate dargestellt.

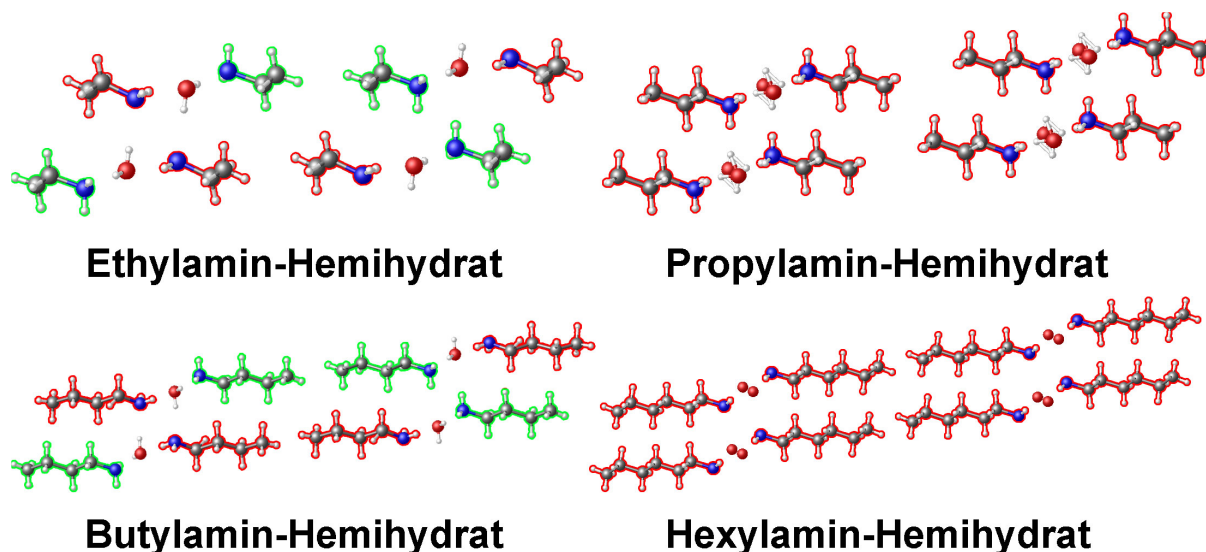


Abbildung 54: Vergleichende Darstellung von Ausschnitten aus den Kristallgittern von Ethyl- (oben links), Propyl- (oben rechts), Butyl- (unten links) und Hexylamin-Hemihydrat. Symmetrieäquivalente Moleküle sind in gleicher Farbe umrandet.

Ein wesentlicher Unterschied ist die Anordnung der Kohlenwasserstoffketten. Die Ethyl- und die Butylamin-Hemihydrat Strukturen beinhalten jeweils zwei unabhängige Aminmoleküle pro asymmetrischer Einheit. Eine 45° Rotation um die längste Achse führt aus diesem Grund auch nicht zu einer Abbildung, ähnlich der oben gezeigten Darstellungen der Propyl- und Hexylamin-Hemihydrat Gitter.

Die Packungs-Anordnung lässt sich erneut über einen reduktionistischen Ansatz verstehen. In Abbildung 55 wurden die Kohlenwasserstoffketten mit Parallelogrammen (Propylamin oben) und Trapezoiden (Butylamin unten) unterlegt. Dadurch wird eine wesentlich längere

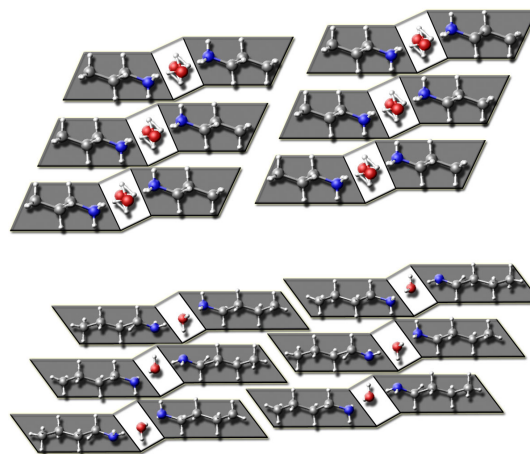


Abbildung 55: Reduktionistische Betrachtung der Gitter des Propylamins und des Butylamin-Hemihydrats.

Distanz zwischen den endständigen Methylgruppen im Propylamin-Hydrat erkennbar. Die aliphatischen Reste im Butylamin-Hydrat greifen ineinander und lassen eine wesentlich dichtere Packung zu. Die weiß unterlegten Wasserstoffbrücken-Netzwerke ändern sich hingegen nicht. Die Verschiebung, der so genannte Offset, der Kohlenwasserstoffketten wird auch hier gebildet.

Allerdings kann hier die oktaedrische Koordination des Sauerstoffatoms als Begründung hierfür angesehen werden.

Obwohl Alternanz-Effekte nicht bekannt sind, weist dieser Vergleich einer Struktur mit ungerader, mit einem Kristall mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen auf alternierende Packungseffekte hin. Wäre das Propylamin-Hemihydrat Gitter repräsentativ für Hemihydrat-Strukturen von Aminen mit ungerader Anzahl an Kohlenstoffatomen, so sollten diese energetisch destabilisiert sein. Dies wäre zusätzlich eine Begründung, weshalb bisher keine Hemihydrate von langkettigen Aminen mit ungerader Kohlenstoffatom-Anzahl nachgewiesen werden konnten. Eine Destabilisierung des Kristalls könnte eine Inhibierung des Hydrats zu Gunsten der Reinstoff-Kristalle darstellen.

Entgegengesetzt kann die Hydratbildung, wie in Kapitel 2.1 diskutiert, auf eine thermodynamische Stabilisierung gegenüber den Feststoffen der Reinsubstanzen hinweisen. Dieser Energiegewinn sollte mit der Stärke der heteromolekularen Wechselwirkungen zusammenhängen. Die Indizien führen zu dem Schluss, dass die Dreifach-Verknüpfung der Aminogruppe gegenüber der Vierfach-Verknüpfung im Reinstoff favorisiert werden könnte. Ein zusätzlicher Hinweis auf die Gültigkeit dieser These sind die kurzen Wasserstoffbrücken in den kristallinen Feststoffen der Isoamine.

5.5.2 Hydrate der Isoamine

5.5.2.1 Clathrathydrate des *tert*-Butylamins

Wie in Tabelle 4 ersichtlich sind einige Hydrate von Amin-Isomeren bekannt. Wieder kann zwischen Clathrat-Strukturen und Kristallen mit niedrigerem molekularem Verhältnis unterschieden werden. Die zwei bekannten Clathrat bildenden Isoamine sind *tert*-Butylamin und Isopropylamin. Das Clathrat mit den kleinsten Käfigen bildende Isoamin ist Isopropylamin. Es kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit einem Amin : Wasser Verhältnis von 1 : 8 (IPRAMH10, QQQCJD).^[116;120] Diese Daten zeigen Parallelen mit dem *SH*-Typ der natürlich vorkommenden Gashydrate, stimmen jedoch nicht im Detail mit diesem überein. Im Gitter befinden sich die Amin-Moleküle teilweise fehlgeordnet in $5^{12}6^4$ - und $4^25^86^4$ -Käfigen. Der erste Käfig ist aus der *SII*-Gashydratstruktur bekannt, der zweite wird in keinem natürlichen Gashydrat gebildet. *McMullan et al.* erklärten diese Abweichungen durch Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Aminogruppen und den Wassermolekülen und deren energetischer Stärke.^[120] Im 14-Flächner ($4^25^86^4$) werden die Sechsringe durch Wechselwirkungen des fehlgeordneten Amins verzerrt. Im anderen Käfig liegen die Aminmoleküle jedoch isoliert vor.

Für eine weitere Diskussion der Clathrat-Hydrate und zum sinnvollen Vergleich der einzelnen Käfigstrukturen soll eine Beschreibung der Eisgitter hergeleitet werden. Ein Vergleich der Volumina der Käfige, zu denen der Moleküle wäre dabei eine nützliche Vorgehensweise zur Gegenüberstellung einzelner Strukturen. Hiermit sollten Eigenschaften unterschiedlicher Wirt-Gast-Systeme und ihrer Wechselwirkungen leicht zu charakterisieren sein. Moleküle, die Wechselwirkungen mit den umgebenden Wassermolekülen ausbilden, könnten dabei z. B. verhältnismäßig in der Größe angepasste Käfige bevorzugen. Dies wäre dann am Verhältnis des Volumens der Käfige zu dem Volumen des Gastmoleküls ablesbar.

Allerdings ist die Berechnung der Volumina der unterschiedlichen Käfige komplex. Zusätzlich ist eine Volumenberechnung von Gastmolekülen, durch ihre teilweise gravierend unterschiedliche Symmetrie wenig sinnvoll. Eine weitaus einfachere Näherung, die von der Summe der unterschiedlichen Vieleck-Flächen ausgeht, ist die Berechnung der Oberfläche der Käfige. Die Betrachtung der Oberfläche an Stelle des Volumens ist jedoch nur unter bestimmten Bedingungen sinnvoll.

Für eine Näherung wird dazu zunächst angenommen, dass die meisten Käfigstrukturen ein sphärisches, meist annähernd kugelförmiges Volumen aufweisen. Ellipsoide Körper werden nur selten gebildet und sollen daher ausgeklammert werden. Auf Grund dieser Voraussetzung zeigt die Oberfläche A_{gesamt} eine mathematische Abhängigkeit zum Volumen V . Somit ist ein Vergleich der Oberflächen bestimmter Käfige möglich.

Weiterhin soll angenommen werden, dass alle durch Vielecke gebildeten Flächen planar sind.

Im Diagramm 13 ist als Beispiel einer Oberflächenberechnung von Vieleck-Flächen ein Fünfeck abgebildet. Als Variablen seien die folgenden definiert:

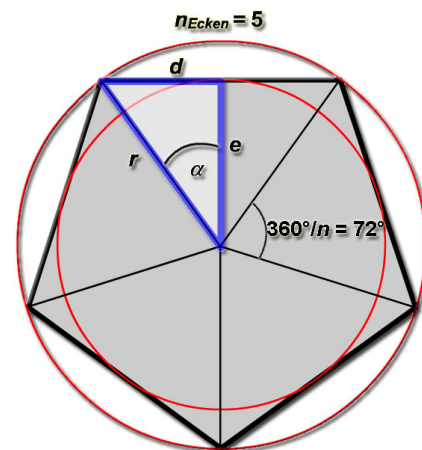


Diagramm 13: Skizze zur Verdeutlichung der Oberflächenberechnung in Abhängigkeit von Eckpunkten.

D : Abstand zwischen zwei Sauerstoffatomen (üblicherweise 2,8 Å).

n_{Ecken} : Anzahl der Ecken des Vielecks. Es ergibt sich weiter:

$$\alpha = \frac{1}{2} \cdot \frac{360^\circ}{n_{Ecken}} = \frac{180^\circ}{n_{Ecken}} \quad (1)$$

$$d = \frac{D}{2} \quad (2)$$

Für α und die Strecken d und r gilt im Dreieck:

$$\sin(\alpha) = \frac{d}{r} \quad \rightarrow \quad r = \frac{d}{\sin(\alpha)} = \frac{D}{2 \cdot \sin\left(\frac{180^\circ}{n_{Ecken}}\right)} \quad (3)$$

Zur Berechnung der Strecke e gilt nach *Pythagoras*:

$$e = \sqrt{r^2 - d^2} = \sqrt{\frac{D^2}{4 \cdot \left(\sin\left(\frac{180^\circ}{n_{\text{Ecken}}}\right)\right)^2} - \frac{D^2}{4}} \quad (4)$$

Durch die Definition von d und e ist eine *Berechnung* der Oberfläche des im Diagramm 13 abgebildeten Dreiecks möglich. Jedes Vieleck setzt sich aus $2 \cdot n_{\text{Ecken}}$ rechtwinkligen Dreiecken zusammen. Damit gilt für die Berechnung der gesamten Oberfläche eines Vielecks:

$$A_{\text{Vieleck}} = 2 \cdot n_{\text{Ecken}} \cdot \frac{e \cdot d}{2} = n_{\text{Ecken}} \cdot e \cdot d = n_{\text{Ecken}} \cdot \sqrt{\frac{D^2}{4 \cdot \left(\sin\left(\frac{180^\circ}{n_{\text{Ecken}}}\right)\right)^2} - \frac{D^2}{4}} \cdot \frac{D}{2} \quad (5)$$

Mit **5** lässt sich jetzt die Oberfläche eines gesamten Käfigs bestimmen.⁴¹ Dabei setzt sich die Oberfläche wie folgt zusammen:

$$A_{\text{gesamt}} = \sum n_{\text{VieleckX}} \cdot A_{\text{VieleckX}} \quad (6)$$

Einige bekannte Käfigtypen sind in der Tabelle 5 gegenübergestellt:

Tabelle 5: Käfige der Clathrat-Hydrat Strukturen im Überblick

Käfigtyp	Natürliche Struktur	$A_{\text{gesamt}} [\text{\AA}^2]$	Beispiele für Gastmoleküle
5^{12}	<i>SI / SII / SH / etc.</i>	161,9	Edelgase, N ₂ , O ₂ , Methan, Ethin, CO ₂
$5^{12}6^2$	<i>SI</i>	202,6	CO ₂ , H ₂ S
$5^{12}6^4$	<i>SII</i>	243,3	Propan, Dimethylether
$4^35^66^3$	<i>SH</i>	165,6	Adamantan
$5^{12}6^8$	<i>SH</i>	324,8	Adamantan
$4^25^86^4$	-	205,1	Isopropylamin
$4^35^96^27^3$	-	279,0	tert-Butylamin
$4^15^{10}6^5$	-	264,9	tert-Butylamin

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass Isopropylamin in vermutlich kleineren Käfigen als Propan in seinem Clathrat-Hydrat eingeschlossen ist. Die meisten genannten Beispiele stellen unpolare Moleküle dar, die meist stark fehlgeordnet in den Käfigen vorliegen. Die Wasserstoffbrücken des Isopropylamins bewirken hier einen kleineren, unbekannten Käfigtypus. Dieser ist nur relativ wenig kleiner als der $5^{12}6^2$ -Käfig des *SII* Gashydrates.

⁴¹

Persönliche Mitteilung von *R.R. Radu*.

Das *tert*-Butylamin bildet eine große Vielfalt an Hydraten. Aus dem Zweikomponenten-Schmelzdiagramm sind insgesamt sieben verschiedene Hydrate anzunehmen. Drei dieser Hydrate weisen zusätzlich noch Tieftemperatur-Phasen auf.^[121]

Es sind zwei Clathrat-Hydrate in den Verhältnissen 1 : 7,25 (RABJOP) und 1 : 9,75 (BUTAHC10) in der CSD hinterlegt. Das Hydrat mit dem größeren Verhältnis von 1 : 9,75 (*tert*-Butylamin : Wasser-Molekülen) in der Zelle besteht aus kleineren 4^45^4 und größeren $4^35^96^27^3$ -Käfigen (siehe Abbildung 56).⁴² Es kristallisiert dabei kubisch ($a = 18,75 \text{ \AA}$) in der Raumgruppe $I43d$.

Die Oberfläche des 4^45^4 -Käfigs beträgt $85,3 \text{ \AA}^2$ und stellt somit den kleinsten bisher besprochenen Käfig dar. Eine Einlagerung von Gastmolekülen (selbst von kleineren Gasen) in diese Käfige ist auf Grund ihrer Größe höchst unwahrscheinlich.

Aus Tabelle 5 ist zusätzlich zu entnehmen, dass selbst kleine Moleküle Käfige mit doppelt so großen Oberflächen bevorzugen. In diesen Fällen ist die Geometrie der Vierringe verzerrt. Die größeren $4^35^96^27^3$ -Käfige beinhalten die *tert*-Butylamin-Moleküle. In ihnen sind keine signifikanten Wechselwirkungen zwischen Wirts- und Gast-Molekülen auszumachen. Das Molekül liegt somit weitgehend isoliert in den Hydratkäfigen vor.

Eine nicht vorhandene Fehlordnung des Amins spricht hingegen für eine Fixierung der Moleküle, entgegengesetzt zur freien Beweglichkeit der Gasmoleküle in den Gashydraten.^[76]

Mit $279,0 \text{ \AA}^2$ ist der $4^35^96^27^3$ -Käfig größer als der größte Käfig in dem *SII*-Typ, jedoch kleiner als der größte Käfig im *SH*-Typ der natürlichen Gashydrate.

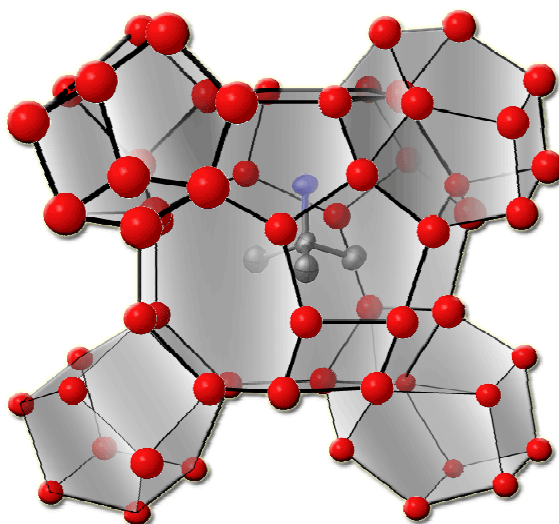


Abbildung 56: Ausschnitt aus dem Kristallgitter des *tert*-Butylamin 1 : 9,75 Hydrats.

⁴² Nicht alle Käfige müssen zwangsläufig mit Gast-Molekülen besetzt werden. Die analysierten Kristallstrukturen und ihre Stöchiometrie sind daher nicht mit dem Mischungsverhältnis von Wirt- und Gastmolekülen zu verwechseln. Um eine eindeutige und reproduzierbare Klassifizierung der Hydrate zu geben, soll ab hier zwischen den Mischungsverhältnissen (experimentelle Mischung zur Erzeugung des Clathrats) und der Stöchiometrie (gewonnen aus der Strukturanalyse) innerhalb der kristallographischen Zelle unterschieden werden.

Der *SH*-Kristall wird zumeist von Mehrkomponenten-Wassergemischen unterschiedlicher Molekülgröße gebildet.^[76] Die Komponente mit der geringeren Molekülgröße (meist Methan) wird dabei als „Hilfsgas“ in die kleineren Käfige eingeschlossen. Dadurch werden diese Käfige stabilisiert und erleichtern damit die Bildung der größeren Käfige für das größere Gastmolekül. In dem Hydrat des *tert*-Butylamins sind keine „Hilfsmoleküle“ vorhanden.⁴³ Trotzdem werden kleinere, unbesetzte Käfige gebildet.

Das zweite in der *CSD* vorhandene Clathrat-Hydrat des *tert*-Butylamins, weist unbesetzte Käfiggitter-Plätze auf und sollte damit besser als Hemi-Clathrat bezeichnet werden (siehe Abbildung 57).^[54]

Die Stöchiometrie der Gitterplätze im Käfig zu Wassermolekülen beträgt 1 : 7,25.⁴⁴ Es wird dabei eine orthorhombische Kristallstruktur in der Raumgruppe *Pca*2₁ ($a = 24,8$, $b = 16,4$,

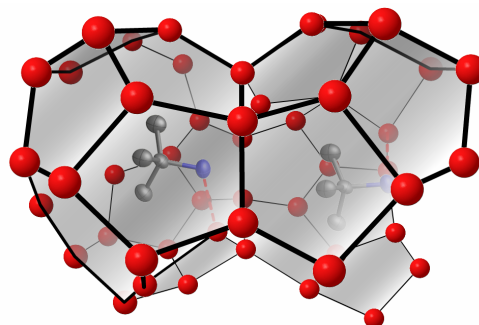


Abbildung 57: Ausschnitt aus dem Kristallgitter des *tert*-Butylamin 1 : 7,25 Hydrats.

$c = 25,3$ Å) gebildet. Die Käfig-Anordnung ist mit keiner der bisher bekannten Clathrat-Strukturen vergleichbar. Bedingt durch die fehlenden Gitterpositionen und der offenen Käfige ist eine Diskussion der Oberfläche nicht sinnvoll. Wie in Abbildung 57 angedeutet, bilden die Wassermoleküle eher röhrenförmige Netzwerke, in denen die Amin-Moleküle durch Wasserstoffbrücken fixiert werden. Die Röhren sind zusätzlich untereinander durch Wassermoleküle verbunden und formen dadurch weitere Hohlräume. In diesen befinden sich wiederum Aminmoleküle, die weitere Kontakte zu Wassermolekülen aufweisen.

Experimentell wurde weiterhin ein Wasser-Clathrat im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 11 erhalten. Dieses Hydrat kristallisiert orthorhombisch ($a = 16,45$ Å, $b = 8,63$ Å, $c = 12,60$ Å) in der Raumgruppe *Pnma*.

⁴³ Ob diese „Hilfsmoleküle“ notwendig zur Bildung der großen Käfige sind oder ob sie wegen der großen Käfige gebildet werden, ist unbekannt.

⁴⁴ Auf ein ganzzahliges Verhältnis (wie in diesem Fall von 4 : 29) wird zur erleichterten Übersicht verzichtet.

Die Gast-Moleküle befinden sich in dieser Struktur in $4^{15}10^6$ Käfigen. Die Oberfläche dieser Käfige beträgt $264,9 \text{ \AA}^2$. Wie im 1 : 9,75 Hydrat-Clathrat ist diese Oberfläche größer als der größte Käfig im *SH*-Typ. Erneut werden neben den großen besetzten Käfigen auch kleinere 4^35^6 -Käfige gebildet (siehe Abbildung 58). Die *tert*-Butylamin-Moleküle zeigen keine signifikanten Wechselwirkungen mit den umgebenden Wassermolekülen. Trotzdem tritt keine Fehlordnung auf, was erneut für eine Fixierung innerhalb der Struktur spricht. Die Oberfläche der kleineren Käfige ist mit $104,45 \text{ \AA}^2$ vergleichbar klein gegenüber den bisher besprochenen Käfigen. Eine

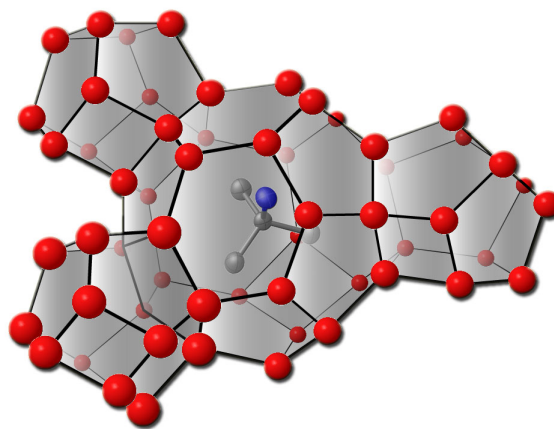


Abbildung 58: Ausschnitt aus dem Kristallgitter des *tert*-Butylamin 1 : 11 Hydrats.

Einlagerung von Gastmolekülen in diese Käfige ist fraglich, allerdings weitaus wahrscheinlicher als in den kleineren 4^45^4 -Käfigen des 1 : 9,75 Hydrats.

Weitere Clathrate von *tert*-Butylamin konnten in den bisherigen Versuchen nicht erhalten werden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Bildung des 1 : 11 Hydrats vorrangig durch Verunreinigungen ermöglicht wurde. Experimentell sind Mischungen von *tert*-Butylamin, Aceton und Wasser zur Kristallisation eingesetzt worden. Die Kristallstruktur wird ebenfalls bei der Hydrolyse von 2-methyl-*N*-(1-methylethyliden)propan-2-amin (siehe Kapitel 8.2.1) erhalten.

In den natürlich vorkommenden Gas-Hydraten wird das Eis-Gitter durch das „Hilfsgas“ stabilisiert. So wird der *SH*-Typ nur bei einer Mischung von unterschiedlich großen Verbindungen in Wasser gebildet. Eines der bekannten Gemische ist in diesem Fall z. B. Adamantan und Methan. In den Hydraten des *tert*-Butylamins werden neben den großen Wirt-Gast-Systemen noch kleinere, unbesetzte Käfige gebildet. Diese Käfige sind offenbar durch kein Gast-Molekül stabilisiert. Eine Erklärung der energetischen Stabilisierung der kleineren Käfige scheint nur über die Stabilisierung der großen Käfige möglich. Diese bilden auf Grund ihrer Form durch ihre Anordnung im Kristall Hohlräume. Diese Hohlräume, die den kleinen Käfigen entsprechen, sind somit eine Begleiterscheinung der größeren, besetzten Käfige.

Weitere Clathrat-Hydrate von Isoaminen sind bisher unbekannt.

5.5.2.2 Hydrate mit niedrigem molekularem Verhältnis des *tert*-Butylamins

Auch bei Hydraten mit niedrigem molekularem Verhältnis zeigt sich die Vielfältigkeit des *tert*-Butylamins. So formt es ein 1 : 0,25 wie auch ein 1 : 1 Hydrat.

Das 1 : 0,25 Hydrat kristallisiert orthorhombisch ($a = 23,03$, $b = 16,81$, $c = 12,06$ Å) in der Raumgruppe *Pbca*. Die vier Amin-Moleküle in der

asymmetrischen Einheit lassen auf starke Wasserstoffbrücken schließen.

Im 1 : 0,25 Hydrat umgeben vier *tert*-Butylamin-Moleküle ein Wassermolekül. Jedes *tert*-Butylamin-Molekül ist zudem noch mit einem weiteren *tert*-Butylamin-Molekül verknüpft (siehe Abbildung 59).

Jedes *tert*-Butylamin-Molekül ist somit zweifach verbrückt, was der Koordinationszahl im Reinstoff-Kristall entspricht (siehe Kapitel 5.4.3). Die Vierfach-Koordination der Wassermoleküle ist annähernd tetraedrisch (siehe Abbildung 60). Dies entspricht der typischen Koordination in den Gashydraten und in den meisten Eisstrukturen. Die tetraedrische Koordination kann somit als statistisch strukturell favorisiert angesehen werden.

Die Zweifach-Verbrückung des Amin-Moleküls kann gegenüber der Dreifach-Verbrückung (wie oben angesprochen) hingegen als weniger stabilisiert angesehen werden.

Das zweite Hydrat des Amins (1 : 1) kristallisiert ebenfalls orthorhombisch ($a = 10,04$, $b = 10,61$, $c = 5,83$ Å) in der Raumgruppe *Abm2*. In der asymmetrischen

Einheit befinden sich lediglich ein Wassermolekül und ein *tert*-Butylamin. Diese bilden Wasserstoffbrücken und damit im Kristall zweidimensionale Netzwerke aus.

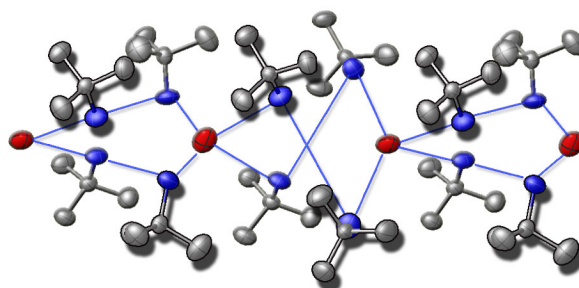


Abbildung 59: Wasserstoffbrücken in einem Ausschnitt aus dem Kristallgitter des 1 : 0,25 Hydrats des *tert*-Butylamins. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

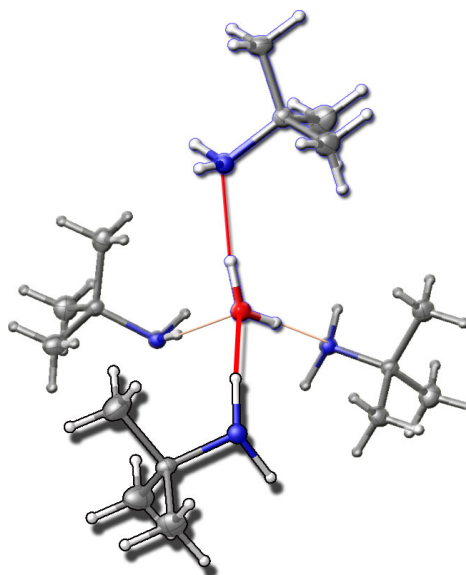


Abbildung 60: Tetraedrische Koordination der Wassermoleküle im 1 : 0,25 Hydrat des *tert*-Butylamins.

Jedes Wassermolekül ist in dieser Kristallstruktur mit zwei weiteren Wassermolekülen und zwei Amin-Molekülen über kurze Wasserstoffbrücken (siehe Abbildung 61, rot gekennzeichnet) verbrückt. Die Abstände zwischen den beiden Sauerstoffatomen und zwischen einem Sauerstoffatom und einem Stickstoffatom betragen (D) 2,9 und 3,0 Å. Diese Distanzen weisen auf energetisch starke Wasserstoffbrücken hin. Die Abstände zwischen den Stickstoffatomen (D) betragen 3,9 Å. Zwischen den Stickstoffatomen ist somit eine Wechselwirkung in

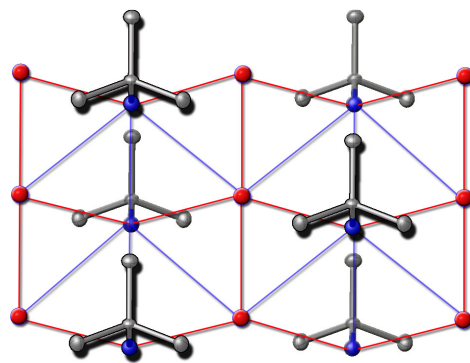


Abbildung 61: Wasserstoffbrücken-Netzwerke im 1 : 1 *tert*-Butylamin Hydrat. Wasserstoffatome sind ausgeblendet.

Form einer schwachen Wasserstoffbrücke möglich (in der Abbildung als vertikale blaue Linie skizziert).

Eine weitere, schwache Brücke kann zwischen den Stickstoffatomen und dem entfernter stehenden Wassermolekül ($D = 3,7$ Å) angenommen werden (siehe Abbildung 62, in blau gekennzeichnet).

Betrachtet man lediglich die starken Kontakte ($D < 3,5$ Å), so ist jedes Wassermolekül vierfach verbrückt. Diese Koordination ist jedoch nicht tetraedisch, wie es in den oberen

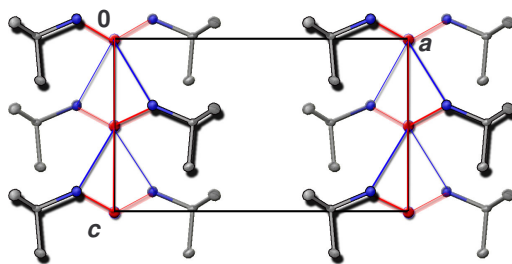


Abbildung 62: \overline{ac} -Projektion des *tert*-Butylamin-Monohydrat-Gitters

Strukturen annähernd realisiert ist. Unter Berücksichtigung der schwächeren Wechselwirkungen ist das Wasser oktaedrisch, wie bei den oben besprochenen Hemihydraten der primären *n*-Amine, koordiniert. Die Vierfach-Verbrückung des Stickstoffes entspricht unter Vernachlässigung der möglichen Stickstoff-Stickstoff-Interaktion derjenigen in den Reinstoff-Kristallen.

In der \overline{ac} -Projektion des *tert*-Butylamin-Monohydrat-Gitters sind weitere Analogien zu den Strukturen der Hemihydrate der primären *n*-Amine erkennbar. Erneut werden hydrophobe und hydrophile Schichten mit aliphatischen Wechselwirkungen gebildet, und die Amine werden durch Wassermoleküle miteinander verbrückt. Der augenscheinlichste Unterschied liegt dabei in der Wechselwirkung der Wassermoleküle untereinander, welche in den Hemihydraten nicht vorhanden ist.

Von den sieben bekannten *tert*-Butylamin Hydraten sind bisher nur die hier diskutierten fünf strukturanalytisch bestimmt.

5.5.2.3 Weitere Hydrate

Die weiteren Hydrate der Strukturen in Tabelle 4 sind Hydrate der α,ω -Diamine. Sie lassen sich grob in drei Kategorien unterteilen:

- Hydrate, in denen jedes Aminmolekül ausschließlich heteromolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden (1 : 1 / Diamin : Wasser).
- Hydrate, in denen Wassermoleküle in Form von Ketten untereinander verbrückt sind (1 : 2 / Diamin : Wasser).
- Hydrate, in denen Wassermoleküle über Wasserstoffbrücken komplexe Ebenen und Ringsysteme bilden (1 : >2 / Diamin : Wasser).

Die erste Art von Hydraten besitzt die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung von Aminogruppen zu Wassermolekülen wie die Hemihydrate. Da die Reinstoff-Kristalle der *n*-Amine und α,ω -Diamine Parallelen aufweisen, sind Analogien zwischen den Hydraten wahrscheinlich und ein vergleichbares Wasserstoffbrücken-Motiv denkbar. Tatsächlich ist das Wassermolekül im Ethyldiamin mit vier kurzen ($D = 2 \cdot 2,0$ und $D = 2 \cdot 2,3 \text{ \AA}$), wahrscheinlich starken Wasserstoffbrücken annähernd tetraedisch verbrückt. Mit einer Distanz (D) von $2,6 \text{ \AA}$ sind zwei weitere, schwächere Wasserstoffbrücken zu erkennen. Durch diese sechs Interaktionen ist das Wassermolekül stark verzerrt oktaedrisch koordiniert, wie in den Hemihydraten der *n*-Amine. Die Aminogruppen sind dreifach verbrückt. Dabei wird ihre Akzeptor-Funktion (einsames Elektronenpaar) durch eine kurze $\text{O-H}\cdots\text{N}$ Brücke und die beiden Donor-Funktionen (Wasserstoffatome) durch längere $\text{N-H}\cdots\text{O}$ Brücken verknüpft. Eine Begründung für die unterschiedliche Länge der Wasserstoffbrücken könnte die zu große Anzahl an Wasserstoffbrücken des Wassermoleküls darstellen. Ethyldiamin kristallisiert monoklin ($a = 6,34 \text{ \AA}$, $b = 8,20 \text{ \AA}$, $c = 9,34 \text{ \AA}$) in der Raumgruppe $C2/c$. Die geringe räumliche Ausdehnung des Moleküls ermöglicht dabei Abweichungen von den Motiven in den länger-kettigen Monohydraten.

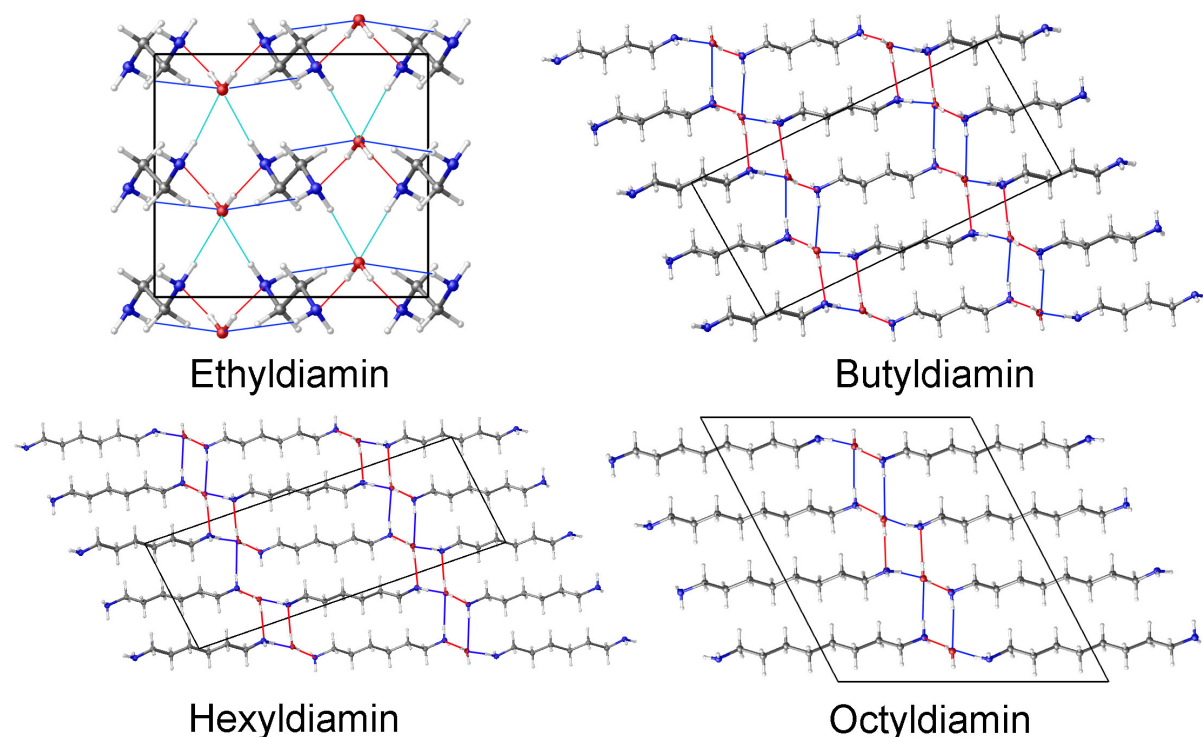


Abbildung 63: Ausschnitt aus den Einkristallstrukturen des Ethyldiamin-, Butyldiamin-, Hexyldiamin- und Octyldiamin Monohydrats (von links oben nach rechts unten, jeweils in der \overline{ac} -Projektion).

Betrachtet man die vier bekannten Monohydrate der α,ω -Diamine in ihrem Kristallgitter, so sind die Parallelen zu den Strukturen der Hemihydrate der n -Amine gut ersichtlich (siehe Abbildung 63). Ebenso ist der Unterschied der Festkörperstruktur des Monohydrats des Ethyldiamins zu den weiteren Monohydraten zu erkennen.

Die weiteren Monohydrate zeigen ein identisches Wasserstoffbrücken-Motiv wie das der n -Amin-Hemihydrate. Die kristallographische Symmetrie der Strukturen ist abermals unterschiedlich. Butyldiamin-, Hexyldiamin- und Octyldiamin-Monohydrat kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$.⁴⁵ Dabei weisen Butyldiamin und Hexyldiamin in ihren Monohydraten zwei nahezu gleich große Zellachsen auf (a und b). Im Hydrat des Octyldiamins ist lediglich eine Zellachse vergleichbar groß (b Achse vergleichbar groß mit den b -Achsen der beiden anderen Hydrate), während die zwei anderen keine Ähnlichkeiten aufweisen. In allen drei Strukturen zeigen sich Sechsfachkoordinationen der Wassermoleküle und Dreifachverbrückung der Amino-Gruppen, analog der Strukturen der Hemihydrate der Monoamine.

⁴⁵ Butyldiamin Monohydrat (SOWSEC): $a = 8,01 \text{ \AA}$, $b = 5,04 \text{ \AA}$, $c = 17,16 \text{ \AA}$, $\beta = 93,6^\circ$.
 Hexyldiamin Monohydrat (SOWTIH): $a = 8,03 \text{ \AA}$, $b = 5,03 \text{ \AA}$, $c = 22,04 \text{ \AA}$, $\beta = 98,2^\circ$.
 Octyldiamin Monohydrat (SOWSIG): $a = 14,77 \text{ \AA}$, $b = 5,05 \text{ \AA}$, $c = 16,24 \text{ \AA}$, $\beta = 117,5^\circ$.

Auffällig ist, dass erneut Monohydrate mit α,ω -Diaminen mit ungerader Anzahl an Kohlenstoffatomen unbekannt sind.

Eine Begründung kann wieder das Polyedermodell der bekannten Kristallgitter geben. Zum Vergleich soll dazu zunächst eine Betrachtung des Hexyldiamin Monohydrats erfolgen (siehe Abbildung 64). Die

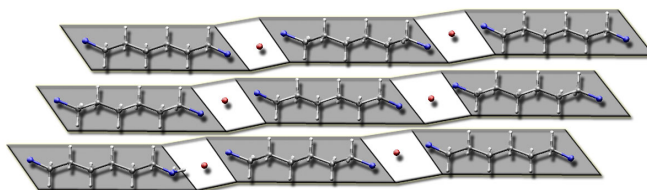


Abbildung 64: Reduktionistische Skizze des Hexyldiamin Monohydrats (siehe Text). Wasserstoffatome der Brücken wurden ausgeblendet.

hydrophilen, polaren Bereiche zeigen, wie besprochen, ein identisches Wasserstoffbrücken-Motiv wie die Hemihydrate der n -Amine. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffketten weisen erneut die zu erwartende Verschiebung gegeneinander, den so genannten „Offset“, auf. Alle Stickstoffatome und Wassermoleküle sind wie diskutiert verbrückt. Die Verbrückung ist eine weitere Begründung des *Offsets*, da durch die Verschiebung die oktaedrische Umgebung des Wassermoleküls ermöglicht wird. Diese Wechselwirkungen führen zu einer flachen stufenförmigen Anordnung der Moleküle, wie sie auch in den Hemihydraten ermöglicht wird.

Eine hypothetische Pentyldiamin Monohydrat Struktur kann diesen *Offset* jedoch nicht ausbilden (siehe Abbildung 65). In einem stufenförmigen Motiv, wie es bei den α,ω -Diamine-Monohydraten geformt wird, ist eine analoge Koordination des Wassermoleküls, an einem der beiden Aminogruppen des Diamins, sterisch gehindert. Eine Möglichkeit, diese dennoch aufzubauen, ist eine wellenförmige Orientierung der Moleküle.⁴⁶ Die

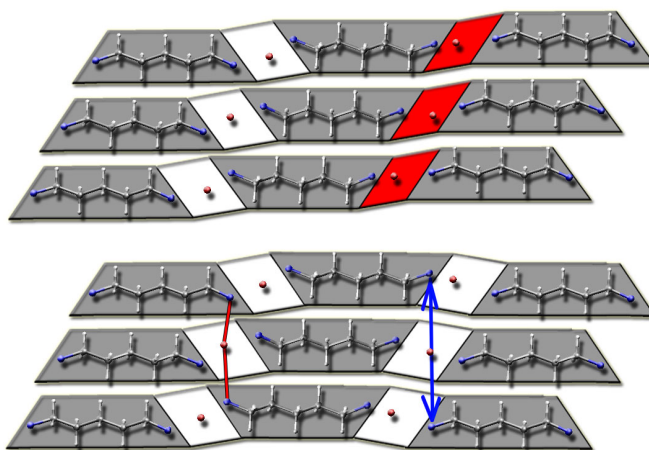


Abbildung 65: Betrachtung eines hypothetischen Pentyldiamin Monohydrat Gitters in einer stufen- (oben) und wellenförmigen (unten) Anordnung (siehe Text).

Verschiebung der Ketten (*Offset*) führt allerdings zu Bereichen, in denen sich die Moleküle einander nähern, während sie in anderen Bereichen längere Abstände bilden (siehe Abbildung 65 unten mit blau und rot gekennzeichnet).

⁴⁶

Diese wird auch bei den Reinstoffkristallen der α,ω -Diamine ausgebildet.

Dazu kann eine ideale oktaedrische Verbrückung des Wassermoleküls mit möglichst kurzen Brücken nicht an beiden Aminogruppen des Diamins gewährleistet werden. Durch die Anordnung der Moleküle wird eine Brücke wesentlich verlängert (siehe Abbildung 65). In der Abbildung sind die Moleküle abwechselnd mit einer Orientierung der Aminogruppen nach oben und nach unten angeordnet. Eine gleiche Orientierung der Moleküle ist sterisch ungünstig.

Diese Daten lassen vermuten, dass eine Bildung dieser Wasserstoffbrücken-Motive in Monohydraten der α,ω -Diamine mit ungerader Anzahl an Kohlenstoffatomen energetisch destabilisiert ist.

Zwei Hydrate, in denen Wassermolekül-Ketten gebildet werden, sind die Dihydrate des Ethyl- und des Hexyldiamins. In beiden Strukturen wechselwirken die Aminogruppen mit einer kurzen und damit wahrscheinlich energetisch starken O-H \cdots N-Brücke mit den Ketten. In Abbildung 66 sind (im Beispiel des α,ω -Hexyldiamin Dihydrats) diese Wasserstoffbrücken rot gekennzeichnet. Die beiden Wasserstoffatome der Aminogruppe wechselwirken in längerem Abstand mit den Wassermolekülen der Kette. Die Distanzen dieser Brücken sind zudem unterschiedlich (nach ihrer Länge in der Abbildung rot, türkis und blau gekennzeichnet). Jedes Wassermolekül ist somit fünffach verbrückt.

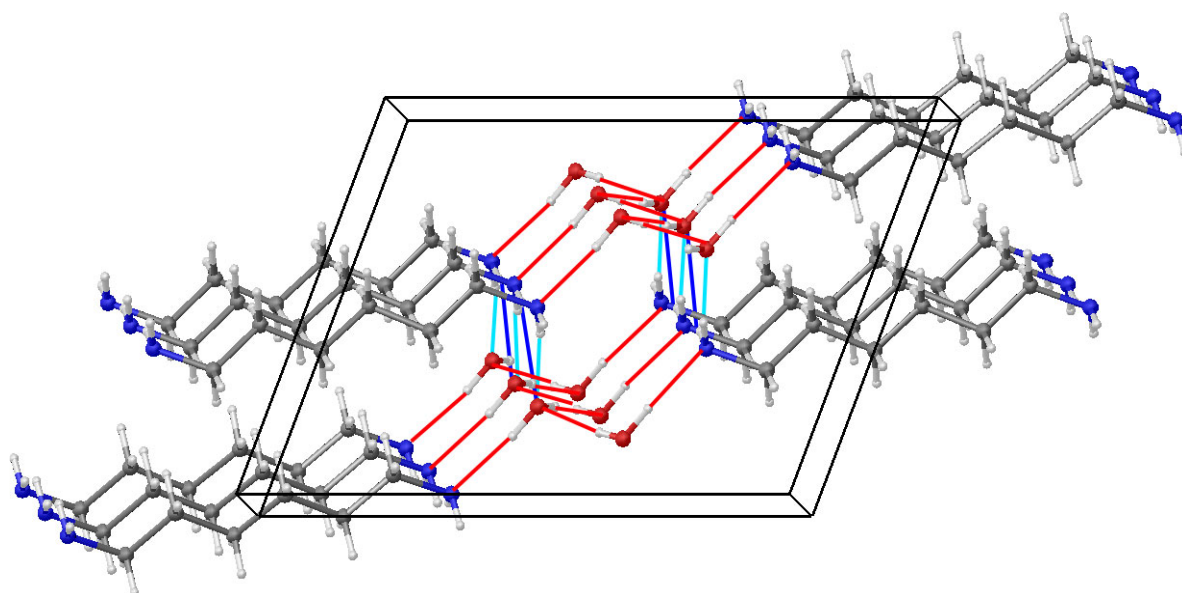


Abbildung 66: Ausschnitt aus dem Kristallgitter des Hexyldiamin Dihydrat. Die Wasserstoffbrücken sind der Länge nach in rot, türkis und blau gekennzeichnet.

Die Dihydrate weisen kurze Wasserstoffbrücken zwischen Wassermolekülen auf. Mit größerem Wasseranteil in den Kristallen weisen die Wassermoleküle immer mehr die ideale tetraedrische Koordination über Wasserstoffbrücken zu weiteren Wassermolekülen auf. Diese Hydrate nehmen damit eine Zwischenstufe zu den Clathratstrukturen ein.^[121] In der Regel sind die Aminogruppen wie gewohnt dreifach koordiniert, wobei eine längere und eine kürzere Wasserstoffbrücke unterschieden werden können.

5.5.3 Diskussion der Hydrate

Aus den Untersuchungen der Hydrate können wichtige Thesen und Hypothesen abgeleitet werden. So kann aus der Betrachtung unterschiedlicher kristalliner Hydrate eine gängige Wasserstoffbrücken-Umgebung von Molekülen und funktionellen Gruppen in Abhängigkeit ihrer Donor- bzw. Akzeptor-Funktionen entwickelt werden. Wasser besitzt zwei Wasserstoffbrücken-Akzeptor- und zwei Donor-Funktionen (in Folge kurz A2/D2). Die Aminogruppe weist lediglich eine Akzeptor- und zwei Donor-Funktionen auf (kurz A1/D2). Bei den hier diskutierten Akzeptor-Funktionen handelt es sich um freie Elektronenpaare. Die Donor-Funktionen entsprechen mehr oder weniger aciden Wasserstoffatomen. Da Wasserstoffbrücken oft als lineare Anordnungen ausgebildet werden und kovalente Bindungsanteile aufweisen können, sollten die Positionen der Funktionen die Ausrichtungen der Brücken festlegen.

Das Wassermolekül bevorzugt für den Sauerstoff eine tetraedrische Koordination. Das Stickstoffatom der Aminogruppe ist meist ebenfalls tetraedrisch koordiniert. Eine Position des Tetraeders wird dabei durch die Kohlenwasserstoffkette, die anderen durch die Wasserstoffbrücken belegt. Eine Begünstigung dieser geometrischen Formen kann durch die Studie der Hydratstrukturen angenommen werden.

Durch die Differenz an Akzeptor- und Donor-Funktionen zwischen Wassermolekülen und Aminogruppen müssen abweichende Anordnungen gebildet werden. Dies führt dazu, dass die Wassermoleküle von einer ideal tetraedrischen bis hin zu einer oktaedrischen Anordnung verbrückt werden. Clathrate realisieren bei den Hydraten eine nahezu vollständig tetraedrische Verbrückung der Wassermoleküle. Allerdings bleiben hier die Akzeptor- und Donor-Eigenschaften der Aminogruppe größtenteils ungenutzt.

Die Distanzen der $\text{OH}\cdots\text{N}$ Brücken sind meist deutlich geringer als die der $\text{N-H}\cdots\text{O}$ Brücken. Dies weist darauf hin, dass sie sehr wahrscheinlich energetisch stabilisiert sind. Zudem sind die Längen der beiden $\text{N-H}\cdots\text{O}$ Brücken einer Aminogruppe meist signifikant unterschiedlich. Das Potential ist damit asymmetrisch. Ein Grund dieser Abweichung kann erneut in der Differenz der Wasserstoffbrücken-Funktionalität gefunden werden. Lediglich Substitution kann die Situation verändern.

Nach Kapitel 2.1 sollte der Co-Kristall gegenüber den Reinstoff-Kristallen energetisch stabilisiert sein. Ein Ursprung dieser Stabilisierung des Mehrkomponenten-Feststoffsystems kann eine schwache Wechselwirkung mit nicht idealer Koordination in den Reinstoff-Kristallen darstellen. Die Strukturen der Amine zeichnen sich durch eine Vierfach-Verbrückung der Aminogruppe aus. In den Hydraten wird redundant eine kleinere Brückenanzahl gebildet. Dieses Verhalten kann zur Stabilisierung des Kristalls beitragen. Eine Erklärung, warum Wasser Hydrate mit zum Teil unvorteilhafter Koordination gegenüber der Eis-Kristallstruktur, d.h. seinem Reinstoff-Feststoffgitter vorzieht, ist jedoch bisher noch nicht gefunden worden.

Als Hypothese lässt sich festhalten, dass Strukturen in denen alle Donor und Akzeptor-Funktionen einfach zur Brückenbindung genutzt sind, bevorzugt gebildet werden. Diese Hypothese gilt es mit weiteren Beispielen zu überprüfen.

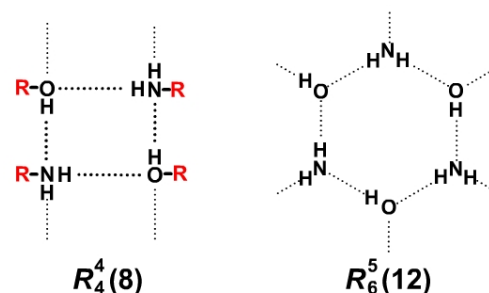
5.5.4 Co-Kristalle der primären Amine

Die Menge an bekannten Co-Kristallen lässt eine vollständige Diskussion an dieser Stelle nicht zu. Zusätzlich ist eine Einschränkung auf Grundlage der Relevanz sehr schwer. Selbst die Fülle der Co-Kristalle der kurzkettigen, bisher diskutierten Amine ist zu reichhaltig. Eine Einschränkung auf einzelne, ausgewählte Systeme läuft Gefahr von Fehlinterpretationen.

Eine Betrachtung soll hier lediglich bei Systemen erfolgen, die schon in der Literatur beschrieben wurden. Eines dieser Systeme sind die Co-Kristalle, bestehend aus den Substanzen mit primärer Aminogruppe und Substanzen mit Alkoholgruppe.^[84;122;123]

Ein besonderes Interesse, in Hinblick auf die im letzten Kapitel aufgestellten Hypothese erweckt hier ein ausgeglichenes Wasserstoffbrücken Donor- und Akzeptor-Verhältnis. Die Alkoholgruppe zeichnet sich durch zwei Akzeptor- und eine Donor-Funktion (A2/D1) aus. Eine Interaktion mit einer Aminogruppe (A1/D2) kann daher zu einer Sättigung führen. Diese ermöglicht die Ausbildung von Brücken an allen potentiellen Positionen und sollte die Kristallstruktur energetisch stabilisieren.

Eine Orientierung der Moleküle, in der alle Donor- und Akzeptor-Funktionen ausgenutzt werden, bedingt ein zweidimensionales Wasserstoffbrücken Netzwerk. Zwei supra-



molekulare Synthone⁴⁷, die zur Bildung dieser Netzwerke führen, sind $R_4(8)$ und $R_6^5(12)$.⁴⁸ Beide konnten in Gittern von entsprechenden Co-Kristallen nachgewiesen werden. Diese Synthone zeigen auch die Voraussetzungen, die zu ihrer Bildung erfüllt sein müssen. Im leiterförmigen $R_4(8)$ Synthon befinden sich die Kohlenwasserstoff-Reste an beiden Seiten der Stufen, wobei es bei sterisch anspruchsvollen Kohlenwasserstoffresten zu Abstoßungen kommen kann. Die Reste im $R_6^5(12)$ Synthon befinden sich zumeist ober- und unterhalb der Netzwerkebene, die den Kohlenstoffresten mehr freies Volumen einräumt.

⁴⁷ Die originale Definition der Supramolekularen Chemie lautet: *Just as there is a field of molecular chemistry based on the covalent bond, there is a field of supramolecular chemistry, the chemistry of molecular assemblies and of the intermolecular bond.*^[4]

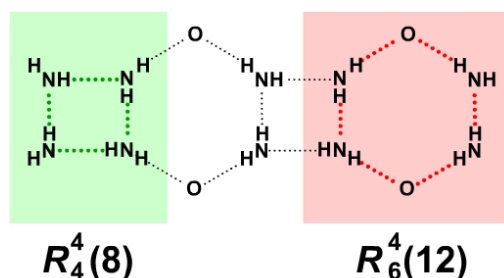
⁴⁸ Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, soll hier die *Etter/Bernstein graf-set-notation* genutzt werden, um Synthone eindeutig zu beschreiben.

Es sei darauf hingewiesen, dass jedes Heteroatom der betrachteten funktionellen Gruppen eine tetraedrische Koordination aus Donor-, Akzeptor- und Kohlenstoffrest-Positionen anstrebt. Es kann von einer Differenz der Distanzen der unterschiedlichen $\text{O-H}\cdots\text{N}$ und $\text{N-H}\cdots\text{O}$ Brücken ausgegangen werden. Wie bisher gesehen, sind $\text{O-H}\cdots\text{N}$ Brücken durchschnittlich kürzer als $\text{N-H}\cdots\text{O}$ Brücken. Dies führt zu einer Verzerrung der Ausrichtung der Synthone.

Die Kohlenwasserstoffreste können zur Inhibierung der Bildung der Synthone führen. Große Reste könnten z. B. eine Ausbildung der beiden Synthone verhindern. Bemerkenswert ist, dass trotz großer Reste weiterhin Bruchstücke dieser Synthone in den meisten Co-Kristallen zu beobachten sind.^[84]

6 Co-Kristalle primärer Amine und Aceton

Aceton besitzt zwei potentielle Wasserstoffbrücken Positionen, eine Akzeptor- und keine Donor-Funktion (A2/D0).⁴⁹ Ein Co-Kristall mit einer Aminogruppe (A1/D2) in einem Verhältnis von eins zu eins kann daher nicht alle Akzeptor-Funktionen ideal besetzen. Dies



gelingt nur bei Verhältnissen der Form $n : 2 \cdot n$ von Aceton zu Aminogruppen. Ein hypothetisches Motiv für eine gesättigte Wasserstoffbrücken-Vernetzung ist eine Verknüpfung der beiden Synthone $R_6^4(12)$ und $R_4^4(8)$. Dabei bilden vier Aminogruppen Ringe ($R_4^4(8)$), die über Brücken zu den Carbonylgruppen miteinander verbunden sind ($R_6^4(12)$). Daraus ergeben sich breite, zweidimensionale Kettenstrukturen ähnlich der leiterförmigen $R_4^4(8)$ Ketten bei den Amin/Alkohol-Co-Kristallen (siehe Kapitel 5.5.4). Im Gegensatz zu diesem Synthon befinden sich bei einem Amin/Carbonyl-Co-Kristall die Kohlenwasserstoffreste ober- und unterhalb der Kettenebene, wie im $R_6^5(12)$ Synthon der Amin/Alkohol-Co-Kristalle. Aus diesem Grund ist eine Wechselwirkung zwischen verschiedenen Ketten unwahrscheinlich.

Da das in Kapitel 3.3 besprochene $R_4^2(8)$ Synthon energetisch stabilisiert ist, sollte es auch in den Strukturen der Co-Kristalle vorzufinden sein. Das Synthon weist zwei unbesetzte Akzeptor-Funktionen an den Stickstoffatomen auf. Eine theoretische Möglichkeit, diese Akzeptor-Funktionen zu nutzen, zeigt Abbildung 67. Dabei wird das $R_4^2(8)$ Synthon durch zwei $C(2)$ Ketten umgeben. Die Kohlenwasserstoffreste der Amin-Moleküle sind erneut ober- und unterhalb der Netzwerk-Ebene angeordnet. Ihre Größe ist limitierend für die Bildung eines solchen theoretischen Motivs.

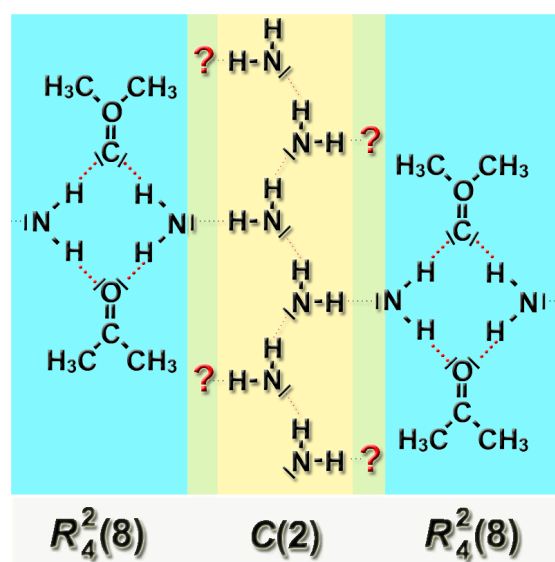


Abbildung 67: Beispiel für eine Verkettung von Aminogruppen und Aceton-Molekülen zur idealen Ausnutzung aller Wasserstoffbrücken Donor- und Akzeptor-Positionen.

⁴⁹ Bei der Betrachtung werden die leicht aciden Wasserstoffatome der Methylgruppen vernachlässigt.

Neben der Bildung der Ketten kann es zusätzlich auch bei der Bildung der $R_4^2(8)$ Synthone zu sterischen Abschirmungen kommen. Die Bildung zusätzlicher Synthone, in Abbildung 67 gezeigt, ist an den mit einem roten Fragezeichen gekennzeichneten Positionen nur unter starker Verzerrung des Motivs möglich.

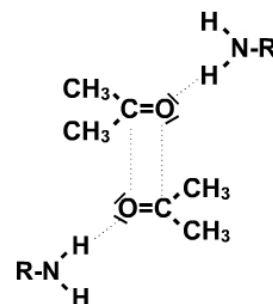
Die Bildung eines Teilbereichs des Motivs ist jedoch wahrscheinlich. Die $N-H\cdots O$ Brücke kann als energetisch stärker als die $N-H\cdots N$ Brücke angesehen werden. Eine Bildung von Teilbereichen des Motivs sollte daher unter Beibehaltung des $R_4^2(8)$ Synthons geschehen. Die $C(2)$ Ketten können hingegen nur stark verzerrt oder gar nicht ausgebildet werden.

Neben den Wasserstoffbrücken muss auch die Carbonyl-Carbonyl-Wechselwirkung, die, wie in Kapitel 3.1 diskutiert, in der energetischen Größenordnung der schwachen Wasserstoffbrücke liegt, beachtet werden. Diese Wechselwirkung kann ähnlich stark wie die $N-H\cdots N$ Brücke sein und damit ihre Bildung teilweise verhindern. Die relativ stärkeren $N-H\cdots O$ Kontakte werden wahrscheinlich nicht inhibiert.

Mit der Annahme, dass bei einer Carbonyl-Carbonyl-Interaktion im Co-Kristall das energetisch stabilste O_2

Synthon⁵⁰ gebildet wird, kann eine Kette aufgebaut werden. In dieser sind die Carbonyl-Dimere durch eine $N-H\cdots O$ -Brücke verbunden.

Sind weitere funktionelle Gruppen in den Aminen vorhanden, können diese über die Ausbildung von $N-H\cdots N$ Wechselwirkungen dominieren. So müssen bei einem aromatischen System im Amin auch π -Interaktionen erwartet werden.



⁵⁰ Siehe Kapitel 3.1.

6.1 *tert*-Butylamin und Aceton Co-Kristall

Der Co-Kristall des *tert*-Butylamins mit Aceton weist das $R_4^2(8)$ -Synthon auf. Es wird in der Kristallstruktur durch einen Ausschnitt der oben besprochenen $C(2)$ Synthon Kette verknüpft, wodurch eine Kette entlang der Raumdiagonale (in 111-Richtung) der kristallographischen Zelle gebildet wird (siehe Abbildung 68). Diese Kette entspricht damit einem Teilbereich des in Abbildung 68 gezeigten Motivs, in dem ein Überrest der $C(2)$ Kette aus lediglich vier Gliedern besteht.

Im kristallinen Feststoff beträgt das Verhältnis

von Aceton zu *tert*-Butylamin 1:3. Das Verhältnis impliziert, wie schon in Abbildung 68 ersichtlich, dass nicht alle Wasserstoffbrücken Akzeptor- und Donor-Funktionen genutzt werden. Die vier Moleküle kristallisieren in einer triklinen Zelle mit den Achsenlängen $a = 9,60 \text{ \AA}$, $b = 11,07 \text{ \AA}$, $c = 11,62 \text{ \AA}$, den Winkeln $\alpha = 99,0^\circ$, $\beta = 112,1^\circ$, $\gamma = 110,3^\circ$ und in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

Zur Erläuterung des Packungsmotivs sollen die beiden Teilbereiche (das $R_4^2(8)$ -Synthon und die Viererkette) gesondert betrachtet werden. Im $R_4^2(8)$ -Synthon werden die *tert*-Butyl-Reste ober- und unterhalb der Ebene, die durch die Wasserstoffbrücken gebildet wird, (siehe Abbildung 68) angeordnet. Die Distanz zwischen Stickstoff- und Sauerstoffatomen beträgt jeweils

$3,2 \text{ \AA}$. Es kann auf Grund der geringen Distanz von einer relativ starken Wasserstoffbrücke ausgegangen werden. Das für das Synthon ungenutzte einsame Elektronenpaar des Stickstoffatoms wird mit der Viererkette verbrückt.

Diese in Abbildung 69 gezeigte Viererkette weist Parallelen zu der Kristallstruktur des Reinstoffes auf. Im Gitter des Reinstoffes werden die Moleküle zu Ketten mit einer nicht kristallographischen dreizähligen Schraubenachse (siehe Kapitel 5.4.3) verbrückt.

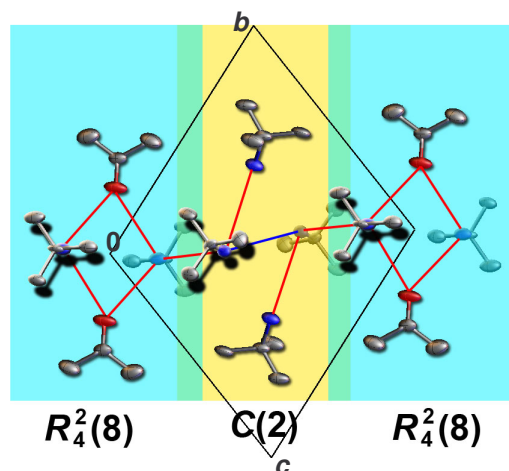


Abbildung 68: Ausschnitt aus dem Kristallgitter des Co-Kristalls von *tert*-Butylamin und Aceton. In der Abbildung sind verschiedene Synthone farblich unterlegt.

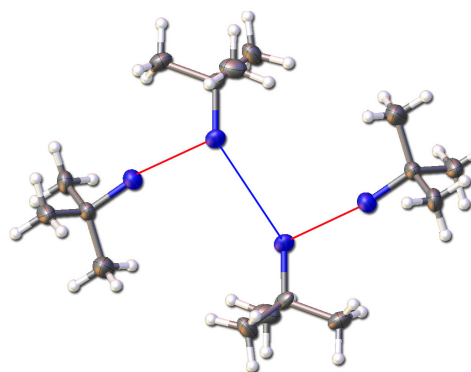


Abbildung 69: Einzelne Betrachtung der Viererkette.

Um aus diesen helikalen Ketten die Viererketten Anordnung im Co-Kristall zu entwickeln, müsste ein Ausschnitt aus vier Molekülen (der helikalen, dreidimensionalen Kette) auf zwei Dimensionen gestaucht werden. Im Co-Kristall sind an den Stickstoffatomen der endständigen Moleküle der Viererkette keine Wechselwirkungen mehr zu beobachten. Sie liegen damit isoliert vor.

Die Struktur konnte auf Grund der schlechten Qualität der Kristalle nicht befriedigend verfeinert werden.⁵¹ Die Wasserstoffatome an den Aminogruppen zeigen dabei zum Teil aufeinander. Dies widerspricht der Tatsache, dass sich Protonen gegenseitig abstoßen und eine solche Anordnung damit energetisch ungünstig sein muss. Eine Ursache hierfür kann eine Fehlordnung der Wasserstoffatome darstellen. Die unzureichende Datenqualität lässt hingegen keine weiterreichenden Aussagen zu. Wenn, wie oben angenommen, alle Aminogruppen mit Wasserstoffbrücken untereinander vernetzt sind, sollte nur eine der möglichen Positionen an der endständigen Aminogruppe genutzt werden. Alle anderen Aminogruppen sind mit drei Brücken gesättigt. Dies weist wiederum auf die energetische Stärke der Sättigung aller Wasserstoffbrücken Akzeptor- und Donor-Funktionen hin. Die Stabilisierung des Co-Kristalls ist auch im Energiediagramm (siehe Diagramm 14) ersichtlich.

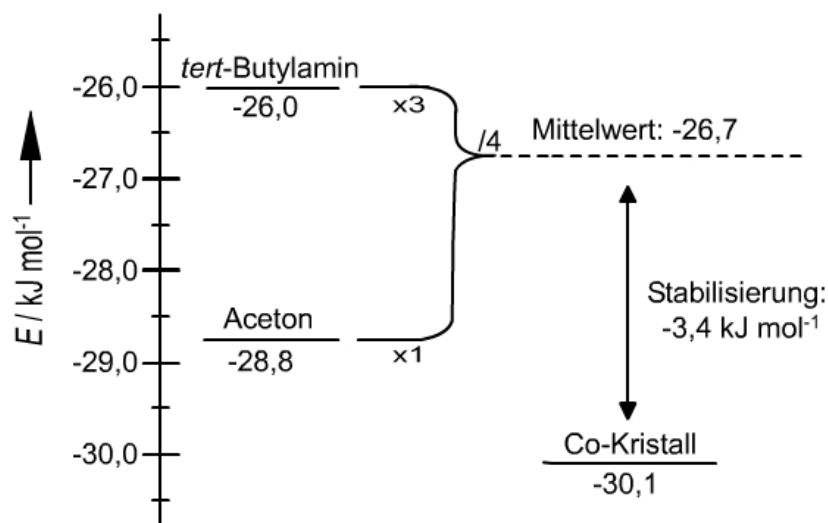


Diagramm 14: Stabilisierung der Gitterenergie des *tert*-Butylamin/Aceton Co-Kristalls gegenüber einem aus den Gitterenergien der Reinstoffkristalle der Einzelkomponenten berechneten, hypothetischen Mittelwert.

⁵¹

Alle Details der Verfeinerung sind im Anhang (Kapitel 12) dargestellt.

Wie aus dem Diagramm zu entnehmen, ist der Co-Kristall um $-3,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber einem hypothetisch berechneten Mittelwert der Gitterenergien der Reinstoff-Kristalle stabilisiert.⁵² Die Berechnung darf jedoch nur als grobe Annäherung an die Realität betrachtet werden. Zunächst ist eine mathematische Annäherung mit Hilfe von statistisch bestimmten Kraftfeldern immer mit einem Fehler behaftet. Des Weiteren sind die Strukturen nicht bei gleichen Umgebungsvariablen gemessen worden. So können systematische Fehler bei andernorts durchgeführten Strukturbestimmungen nicht ausgeschlossen werden. Dazu wurden die Kristalle bei ungleichen Temperaturen analysiert. Diese Abweichungen können durch die geometrische Optimierung vermindert, allerdings nicht verhindert werden.

In dem vorliegenden Fall ist die Energiedifferenz jedoch groß genug, um von einer statistisch signifikanten Stabilisierung des Co-Kristalls auszugehen. Der Co-Kristall entspricht also der in Kapitel 2.1 aufgestellten Theorie, dass kristalline Zweistoff-Systeme gegenüber den Reinstoffkristallen thermodynamisch stabilisiert sein sollten.

Übertragen auf die vorliegenden Motive würde damit das $R_4^2(8)$ -Synthon und die Viererkette gegenüber den Reinstoffsystemen favorisiert werden. Dies beweist erneut die Stabilität des $R_4^2(8)$ -Synthons. Zusätzlich ist es ein weiteres Indiz für die Schwäche der Vierer-Wasserstoffbrücken-Koordination der Aminogruppe in den Reinstoffsystemen.

⁵² Zur Berechnung wurde das für kleine organische Moleküle übliche *Dreiding* Kraftfeld genutzt. Um eine Vergleichbarkeit der Strukturen zu gewährleisten, wurde dabei zunächst eine geometrische Optimierung durchgeführt.

6.2 Anilin und Aceton Co-Kristall

Aceton und Anilin kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ ($a = 7,32$, $b = 16,89$, $c = 11,14$ Å, $\beta = 105,4^\circ$) in einem Verhältnis von 2 : 1. Im Co-Kristall sind weder Amin-Amin-Ketten noch das $R_4^2(8)$ -Synthon erkennbar. Alle starken Wasserstoffbrücken mit geringer Distanz sind vom Typ N-H \cdots O. Dabei werden jeweils zwei Aceton-Moleküle an eine Aminogruppe unter Bildung eines Drei-Molekül-Komplexes verbrückt (siehe Abbildung 70). Interaktionen der Form N-H \cdots N sind nicht zu beobachten. Die C=O \cdots H Winkel sind mit 130° und 139° größer als der erwartete Winkel von ca. 120° . Das Motiv könnte zur Bildung einer Kettenstruktur führen, in der die Aminogruppen über Wasserstoffbrücken zu den Acetonmolekülen verbunden sind. Diese Ketten werden jedoch nicht beobachtet.

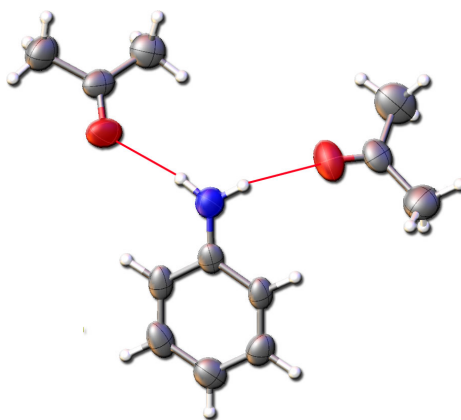


Abbildung 70: Drei Molekül-Komplex im Co-Kristall von Aceton und Anilin.

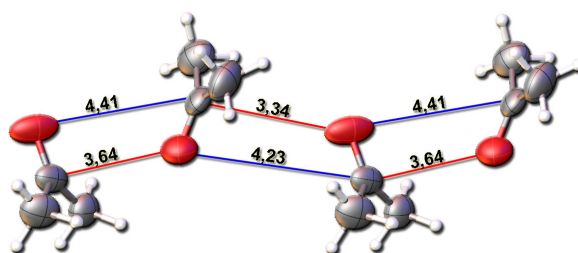


Abbildung 71: O₂-Synthon im Aceton-Anilin Co-Kristall.

Neben diesen vermutlich starken N-H \cdots O Brücken sind noch weitere Wechselwirkungen nachzuweisen. Zunächst ist ein verzerrtes O₂-Synthon im Kristall zu erkennen. Dieses bildet eine Kette parallel zur kristallographischen a -Achse (siehe Abbildung 71).

Weiterhin sind π -Wasserstoffbrücken von den leicht acidischen Wasserstoffatomen der Methylgruppen (siehe Abbildung 72) zu nennen. Die Distanzen (d) der Wasserstoffatome zu den aromatischen Kohlenstoffatomen betragen zwischen 3,0 und 3,1 Å.

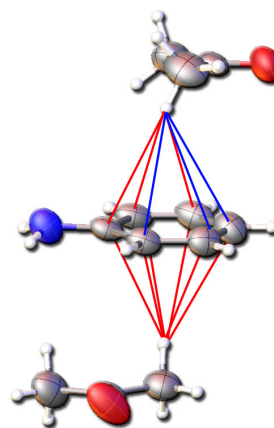


Abbildung 72: π -Interaktionen im Aceton-Anilin Co-Kristall.

Die drei Typen von Wechselwirkungen beeinflussen sich gegenseitig. Aus diesem Grund sind die in den Abbildungen gezeigten Motive verzerrt und entsprechen nicht den idealisierten Anordnungen.

Neben diesen als schwach bis mittelstark angenommenen Wasserstoffbrücken und Carbonyl-Carbonyl-Interaktionen kann noch eine, meist nur sehr schwache Wechselwirkung im Kristall beobachtet werden. Zwei Wasserstoffatome jeweils einer Methylgruppe der zwei Acetonmoleküle pro asymmetrische Einheit bilden dabei einen Kontakt zu einem Stickstoffatom der Aminogruppe aus. Mit einem C-H \cdots N Winkel von 168 bzw. 171° und einem Abstand von $d = 2,9$ bzw. $2,8$ Å kann von einer schwachen Wasserstoffbrücke ausgegangen werden. Diese Brücken stabilisieren offenbar zusätzlich die Struktur. Der Stickstoff ist somit vierfach durch Brücken verknüpft. Dies entspricht einer Verbrückung wie im Reinstoffkristall.

In Diagramm 15 sind die Gitterenergien der Reinstoff-Kristalle gegenüber der des Co-Kristalls aufgetragen. Es ergibt sich laut Diagramm eine Stabilisierung gegenüber dem Mittelwert um $-5,7$ kJ·mol $^{-1}$ pro Molekül. Die Berechnungen wurden analog der vorher beschriebenen *tert*-Butylamin/Aceton Rechnungen durchgeführt. Daher muss erneut auf die Ungenauigkeiten dieser Berechnung hingewiesen werden. Die Stabilisierungsenergie ist allerdings ebenfalls groß genug, um sie als signifikant zu bewerten.

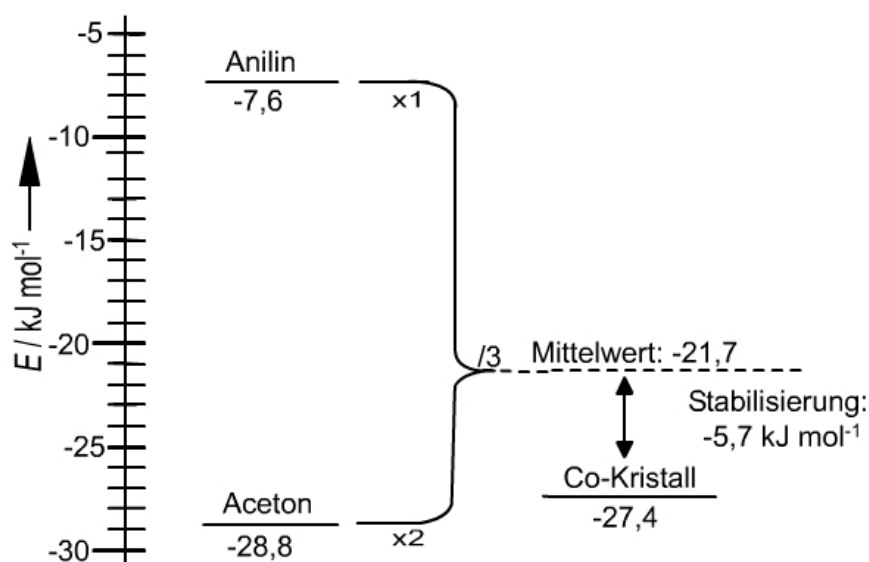


Diagramm 15: Stabilisierung der Gitterenergie des Anilin/Aceton Co-Kristalls gegenüber eines aus den Gitterenergien der Reinstoffkristalle der Einzelkomponenten berechneten, hypothetischen Mittelwerts.

6.3 *para*-Dianilin und Aceton Co-Kristall

Im Co-Kristall des *para*-Dianilin mit Aceton sind alle Wechselwirkungsarten des Co-Kristalls von Anilin mit Aceton vertreten. In Abbildung 73 und Abbildung 74 sind die drei verschiedenen Arten von Interaktionen abgebildet. Durch die N-H \cdots O Brücken werden gewellte Ebenen gebildet (siehe Abbildung 73), bei denen die einzelnen Wellen zusätzlich verbrückt sind.

Durch diese Überlappungen wird eine C-H $\cdots\pi$ -Wasserstoffbrücke zwischen den schwach aciden Wasserstoffatomen einer Methylgruppe, mit dem aromatischen System des *para*-Dianilis, ermöglicht.

Jede Aminogruppe wechselwirkt mit jeweils zwei Acetonmolekülen. Eines dieser Moleküle bildet dabei eine Brücke, unter Verwendung beider Akzeptor-Funktion, zu einer weiteren Aminogruppe. Keine Aminogruppe bildet N-H \cdots N Brücken.

Ein Acetonmolekül wechselwirkt in Form eines O₂-Synthons mit einem kristallographisch symmetrie-äquivalenten Acetonmolekül (siehe Abbildung 74). Das O₂-Synthon verbrückt dabei die Moleküle zu einer Kette. Pro asymmetrischer Einheit kristallisieren drei Acetonmoleküle mit einem *para*-Dianilin Molekül in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Achsenlängen $a = 7,15 \text{ \AA}$, $b = 11,08 \text{ \AA}$, $c = 11,33 \text{ \AA}$ und den Winkeln $\alpha = 84,8^\circ$, $\beta = 72,4^\circ$, $\gamma = 78,3^\circ$.

Wie beim Aceton/Anilin Co-Kristall sind auch im Co-Kristall von Aceton und *para*-Dianilin Kontakte von Wasserstoffatomen der Methylgruppen zu Stickstoffatomen ersichtlich. Mit einem C-H \cdots N Winkel von 167° bzw. 170° und einer Distanz von $d = 2,9$ bzw. $2,7 \text{ \AA}$ können diese als schwache Wasserstoffbrücken eingestuft werden.

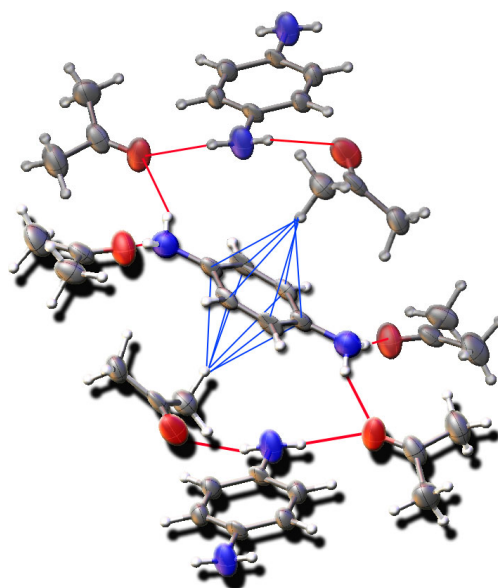


Abbildung 73: Wasserstoffbrücken-Motiv im *para*-Dianilin Aceton Co-Kristall. π -Interaktionen wurden zusätzlich skizziert.

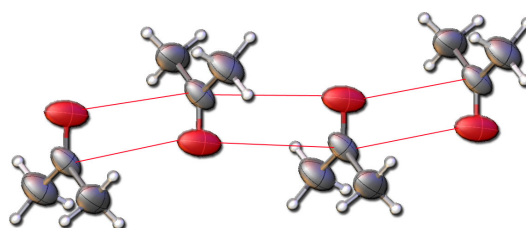


Abbildung 74: O₂-Synthon im Co-Kristall

Bei der Berechnung der Gitterenergien von Reinstoffkristallen und dem Co-Kristall wurde eine sehr geringe Destabilisierung des Co-Kristalls gegenüber dem Mittelwert der Ausgangsmaterialien festgestellt (siehe Diagramm 16).

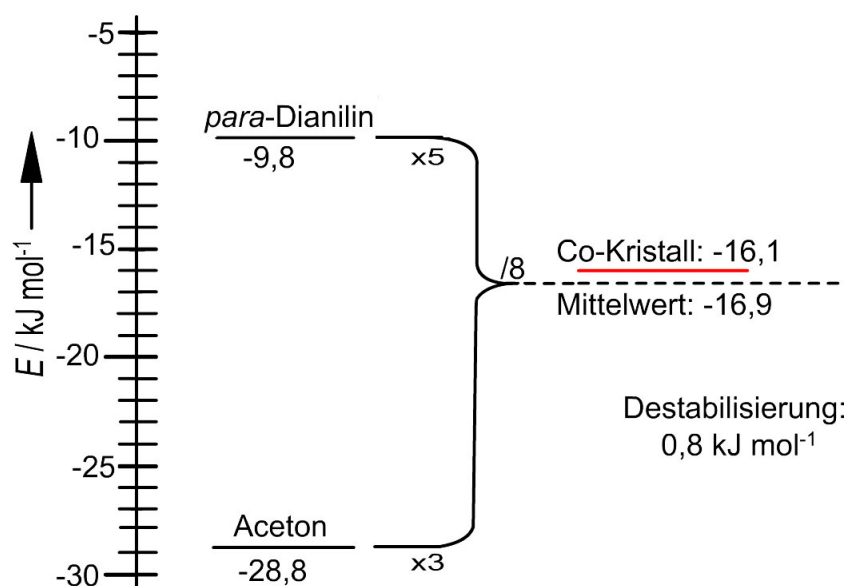


Diagramm 16: Destabilisierung der Gitterenergie des *para*-Dianilin/Aceton Co-Kristalls gegenüber eines aus den Gitterenergien der Reinstoffkristalle der Einzelkomponenten berechneten, hypothetischen Mittelwerts.

Diese Destabilisierung würde der in Kapitel 2.1 aufgestellten Regel widersprechen, dass Co-Kristalle generell thermodynamisch soweit stabilisiert sein müssen, dass die Bildung ihrer Reinstoffkristalle in der Mischung energetisch ungünstiger ist. Für den Bruch dieser Regel können zwei Gründe genannt werden.

Zunächst kann bei der Bildung des Kristalls eine kinetische Stabilisierung nicht ausgeschlossen werden.

Eine andere Begründung liegt nochmals in den Ungenauigkeiten der Berechnungsmethode. Die Qualität des Datensatzes des Co-Kristalls wie auch die aus der CSD entnommenen Daten des *para*-Dianilins, können zu diesem Fehler geführt haben. Da die Destabilisierung im Vergleich zu den oberen Stabilisierungen gering ist, kann innerhalb der Fehlergrenzen eine sehr geringe Stabilisierung des Co-Kristalls nicht ausgeschlossen werden.

Eine Kristallisation der Gemische von *ortho* und *meta*-Dianilin und Aceton wurde untersucht, führte jedoch nicht zur Bildung von Co-Kristallen. Die beiden Co-Kristalle des *meta*- und *ortho*-Dianilins mit Aceton sind offenbar nicht oder weniger kinetisch oder thermodynamisch stabilisiert und werden daher nicht gebildet.

7 Chemische Reaktion von Aminen mit Carbonylgruppen

Bei der Co-Kristallisation von Mehrstoffsystemen können aus Partnern zur Kristallisation auch Reaktionspartner und aus schwachen Wechselwirkungen kovalente Bindungen werden. So ist bekannt, dass primäre Amine und Aceton in einer zweistufigen Kondensations-Reaktion unter Bildung eines Imins miteinander reagieren. In einem ersten Reaktionsschritt entsteht dabei ein Halbaminal bzw. ein Carbinolamin. Unter Abspaltung von Wasser reagiert dieses Zwischenprodukt anschließend zum Imin bzw. zur *Schiffschen Base* (siehe Abbildung 75).⁵³

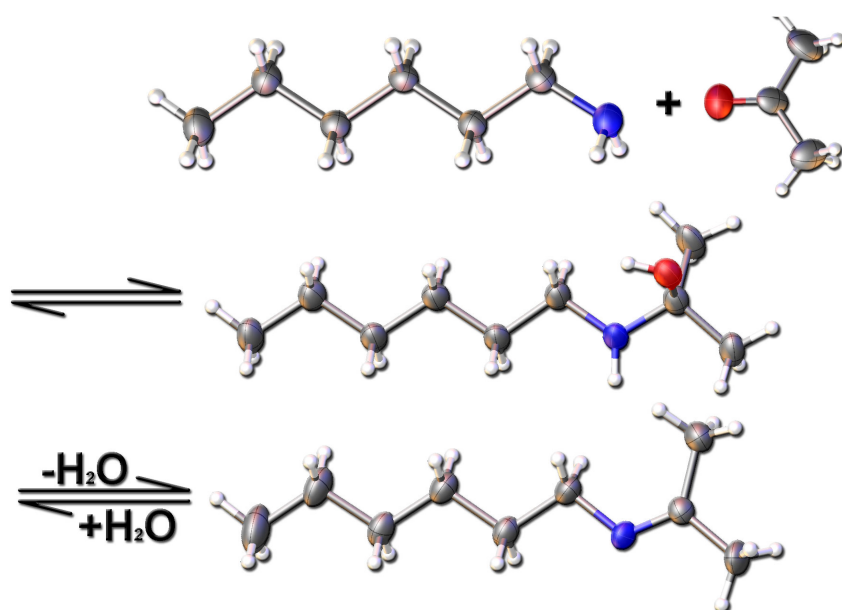


Abbildung 75: Darstellung der Reaktion zwischen einem primären Amin und Aceton, am Beispiel *n*-Hexylamin.

Diese Reaktion ist in der organischen Chemie sehr geläufig und wird z. B. zur Herstellung von *Schiffschen Basen*, abgewandelt in der *Mannich* Reaktion oder in der Strecker-Synthese, genutzt. Das Imin als Endprodukt oder das Zwischenprodukt, das Halbaminal, wird hierfür meist für weiterführende Synthesen *in situ* erzeugt und direkt umgesetzt. So wird im Beispiel der *Mannich*-Reaktion ein Hydroxymethylamin aus primären Aminen und Formaldehyd erzeugt. Dieses reagiert in anschließenden Schritten mit einer nucleophilen Gruppe.

⁵³ Die ellipsoide Darstellung der Edukte und Produkte soll darauf hinweisen, dass alle in der Abbildung gezeigten Verbindungen bei Versuchen *in situ* als Kristalle erhalten und analysiert wurden. Die Bedingungen, die zur Kristallbildung führten, werden in Folge beschrieben.

Der erste Teilschritt der gesamten Reaktion lässt sich als Additionsreaktion an die Carbonylgruppe beschreiben. In Folge dieser Addition wird im zweiten Dehydrations-Schritt das Imin gebildet.

In einem Artikel von 1964 beschreibt *W.P. Jencks* die Mechanismen und die katalytischen Schritte dieser Carbonylgruppen Reaktionen.^[124] Dabei geht er davon aus, dass die Reaktion und ihr Verlauf stark von den Edukten abhängig ist.

Eine Addition an die Carbonylgruppe ist grundsätzlich von der Stärke der Nukleophilie der zu addierenden Substanz abhängig. Schwach nukleophile Reaktanden benötigen entweder saure Katalyse, um die Polarisierung der Carbonylgruppe zu erhöhen, oder basische, um die Nukleophilie des zu addierenden Reaktanden zu erhöhen. Allerdings wird in stark saurer Umgebung die Aminogruppe protoniert und kann somit nicht mehr an die Carbonylgruppe addiert werden. Die Dehydratation hingegen ist säurekatalysiert. In schwach saurer und in schwach basischer Umgebung kommt es aufgrund dieser Effekte zu Maxima der Reaktionsgeschwindigkeit. Betrachtet man die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der gesamten Reaktion in Abhängigkeit vom pH-Wert, so ergibt sich damit eine wellenförmige Auftragung (siehe Diagramm 17).

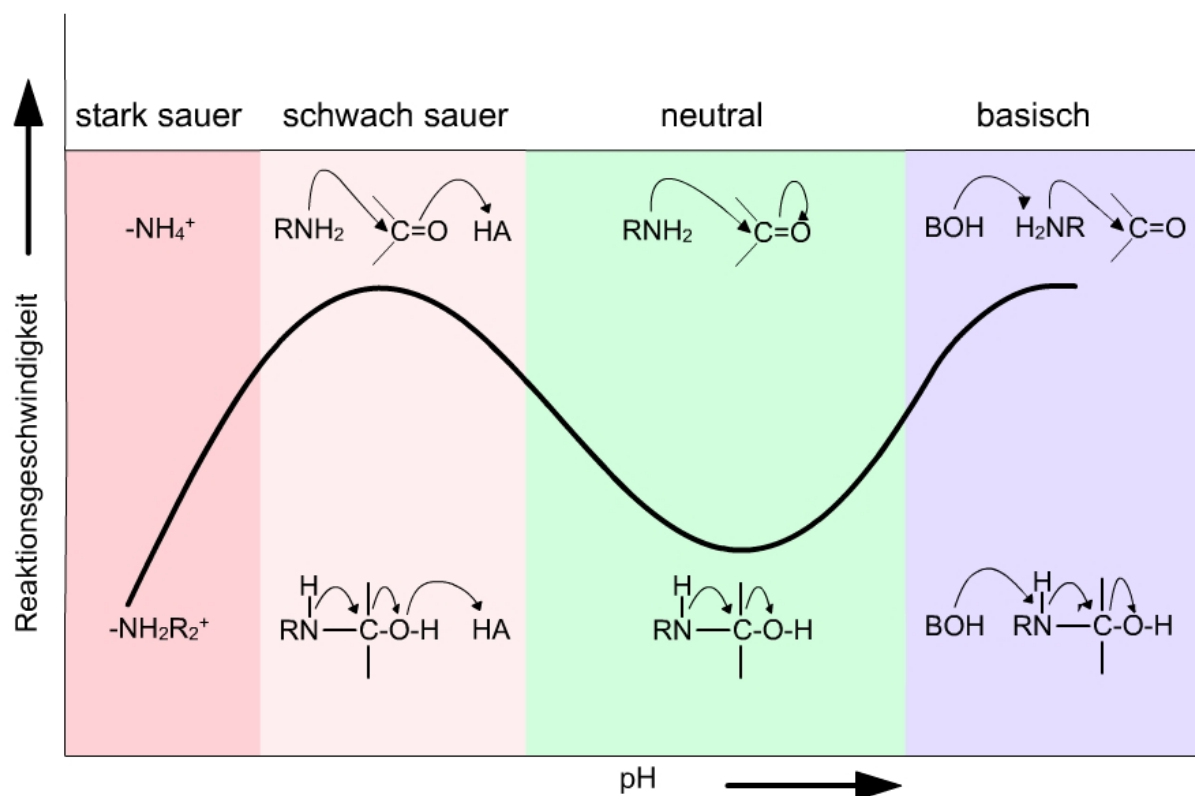
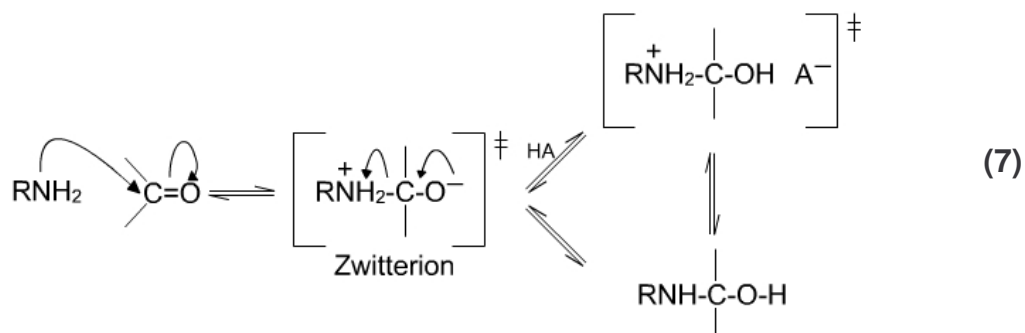


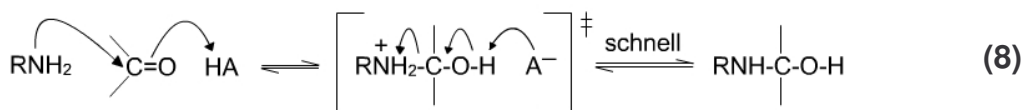
Diagramm 17: Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert des umgebenden Milieus. Mechanismen bei unterschiedlichen pH-Werten wurden im Diagramm skizziert. Die Pfeile innerhalb der Mechanismen symbolisieren einen Übergang von Elektronenpaaren.

Nach *W.P. Jencks* und in einer späteren Publikation von *W.R. Abrams* und *R.G. Kallen*^[125] wird zwischen zwei unterschiedlichen Reaktionsmechanismen der Addition unterschieden.

Im ersten, pH unabhängigen Mechanismus **7** wird in dem Übergangszustand ein Zwitterion gebildet.



Ein zweiter, annähernd konzertierter Mechanismus **8** erfolgt säurekatalysiert über einen kationischen Übergangszustand.



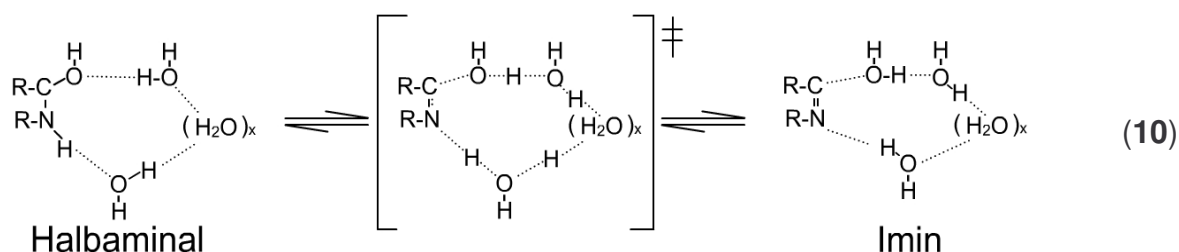
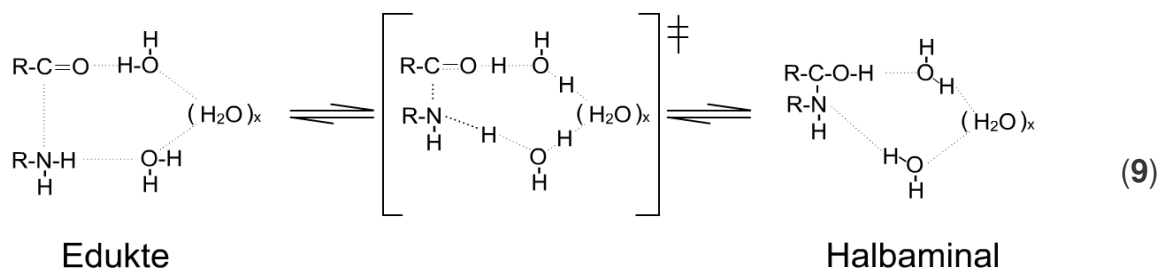
Weitere, zum Teil basische Mechanismen wurden postuliert. Dabei wird zunächst ein Proton des Amins durch die Base entfernt. Anschließend erfolgt die Addition an die Carbonylgruppe und abschließend eine Protonierung des Sauerstoffatoms zur Alkoholgruppe. Dabei wurden ähnliche Mechanismen wie **(7)** und **(8)** aufgestellt (siehe auch Mechanismen in Diagramm 17).

Für die weiterführende Dehydratisierung des Carbinolamins kann erneut sowohl ein im basischen wie auch im sauren Milieu katalysierter Mechanismus aufgestellt werden.

Der genaue Mechanismus beider in Folge ablaufenden Reaktionen, ist stark von der Art des Nucleophils (in diesem Fall das Amin) und der Carbonyl-Verbindung und ihrer Umgebung abhängig.^[124-129] Substituenten, die die Nucleophilie des Amins steigern oder die Elektrophilie der Carbonylverbindung erhöhen, steigern die Reaktivität zusätzlich.^[129] Diese durch Substituenten an den Edukten gesteigerte Geschwindigkeit der Reaktionen, zeigt eine wesentlich schwächere pH-Wert-Abhängigkeit.

Die hier betrachtete Reaktion des Acetons mit primären, meist aliphatischen Aminen wird nur gering vom pH-Wert beeinflusst.^[130]

Unabhängig vom pH-Wert konnte in *ab initio* Molekülorbital-Berechnungen eine Katalyse durch Wasser bei der Reaktion von Formaldehyd mit Methylamin nachgewiesen werden.^[131]



Bei den Berechnungen wurden die Energien der Übergangszustände (siehe Reaktionsmechanismen (9) und (10) bestimmt. Wird die Addition von Formaldehyd und Methylamin nicht durch Wasser katalysiert, so liegt nach den Berechnungen von *N.E. Hall* und *B.J. Smith* die wahrscheinliche Enthalpie des Übergangszustandes bei $112,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Schon ein einziges Wassermolekül ermöglicht einen Übergangszustand, der um $84,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber dem ohne Wasser stabilisiert ist.

Zwei Wassermoleküle ermöglichen energetisch noch günstigere Übergangszustände. Dabei wird kurzzeitig, ähnlich dem Mechanismus (7), ein Zwitterion gebildet. Dieser Mechanismus ermöglicht eine um $97,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ geringere Aktivierungsenergie zur Bildung des Halbaminols aus den Edukten. Auch die anschließende Dehydratisierung zum Imin wird durch Wasser stabilisiert. Die Enthalpie des Übergangszustandes ohne Katalysator wurde mit $231,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet. Demgegenüber sind die Übergangszustände mit einem Wasser- um $92,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und mit zwei Wassermolekülen um $119,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ enthalpisch stabilisiert.

7.1 Experimentelle kinetische Betrachtungen

In durchgeführten Experimenten wurde die Kinetik der zweistufigen Reaktion aufgezeichnet. Hierbei wurden gängige spektroskopische Methoden genutzt.

7.1.1 Beobachtung durch IR-Spektroskopie

Gute IR-Aktivität zeigen insbesondere die Carbonyl- und die Imin-Valenzschwingung. Beide liegen mit den Wellenzahlen von ca. 1710 bis 1730 cm^{-1} für die Carbonyl- bzw. 1660 bis 1680 cm^{-1} für die Iminschwingung in im Spektrum erkennbaren Bereich. Dieser wird im Laufe der Reaktion von keiner weiteren Schwingung überlagert und kann somit zur Beobachtung der Bildung des Imins verwendet werden. Durch den Vergleich der Bildung zum Abbau der Carbonylfunktion kann weiter bedingt die Bildung des Halbaminals bestimmt werden.

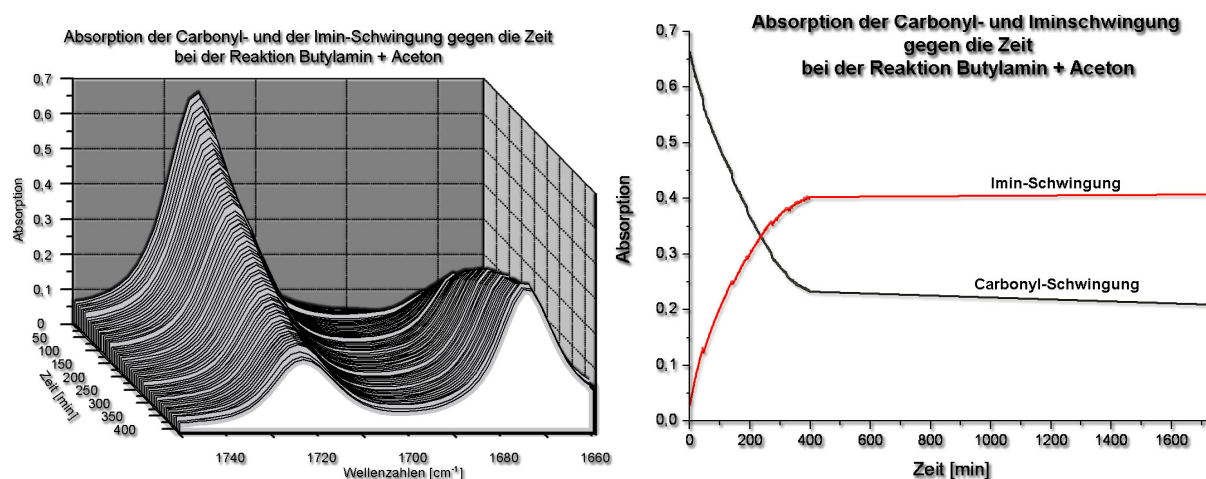


Diagramm 18: Links ist die dreidimensionale Darstellung (Absorption gegen Zeit gegen Wellenlänge) der Reaktion Butylamin mit Aceton abgebildet. Gezeigt wird ein Ausschnitt des Wellenlängenbereichs, der die Carbonyl- (bei 1725 cm^{-1}) und Imin-Valenzschwingung (bei 1675 cm^{-1}) beinhaltet. Rechts ist die zweidimensionale Darstellung der Absorptionen von Imin- und Carbonylschwingung gegen die Zeit abgebildet.

Aus dem Diagramm 18 lässt sich die Absorption, bedingt durch das Edukt (Aceton) und das Produkt (Imin), in Abhängigkeit von der Zeit gut verfolgen. Bei der hier gezeigten Reaktion (*n*-Butylamin und Aceton) verringert sich bis zu ca. 500 min nach Starten der Reaktion die Intensität der Carbonylschwingung. Da die C=O- und C=N-Gruppe unterschiedliche Absorptions-Intensitäten aufweisen, ist eine Ermittlung der absoluten Konzentration nicht ohne umfangreiche Versuchsreihen zur Kalibrierung möglich. Absorption und Konzentration sind jedoch miteinander korreliert und daher lassen sich wichtige Erkenntnisse aus dem Diagramm ableiten.

Im Versuch wurde Aceton und *n*-Butylamin in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 vermischt. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt und während der gesamten Reaktion wurde das Gemisch kontinuierlich gerührt.

Im Diagramm 18 ist die Korrelation der Konzentrationen von Aceton und des Imins deutlich erkennbar. Sie verhalten sich annäherungsweise antiproportional zueinander. Demnach wird das Halbaminale nur in sehr geringer, auf diese Weise nicht nachweisbarer Konzentration gebildet. Im Vergleich mit theoretisch berechneten Spektren fällt auf, dass im experimentellen Spektrum keine eindeutige Absorption beobachtet wird, die der N-H Schwingung des Halbaminals zuzuordnen ist (siehe Diagramm 19 bis Diagramm 21).⁵⁴

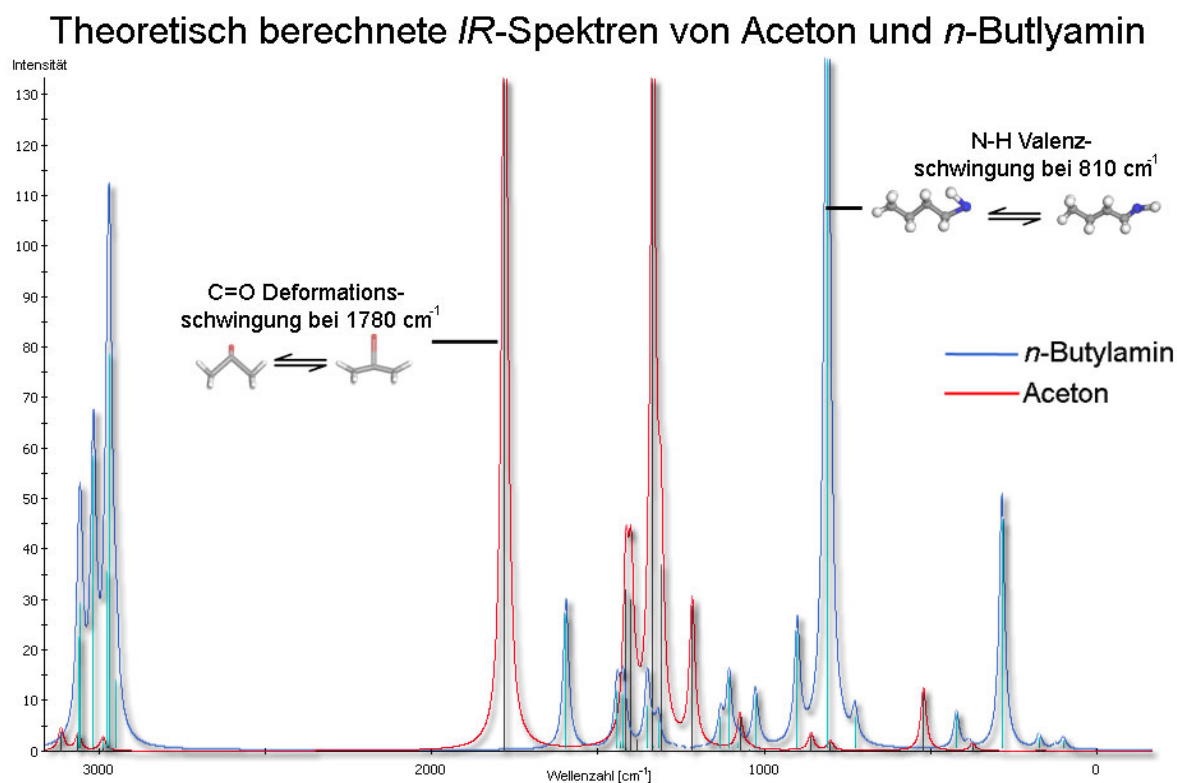


Diagramm 19: Theoretisch berechnetes IR-Spektrum von Aceton und *n*-Butylamin, übereinander gelegt. Die für den Versuch relevanten Schwingungs-Absorptionen sind skizziert.

⁵⁴ Dies kann nur bedingt durch eine Überlagerung verschiedener Schwingungen im gleichen Bereich erklärt werden (siehe dazu Diagramm 19 und Diagramm 20 und 21 auf der nächsten Seite).

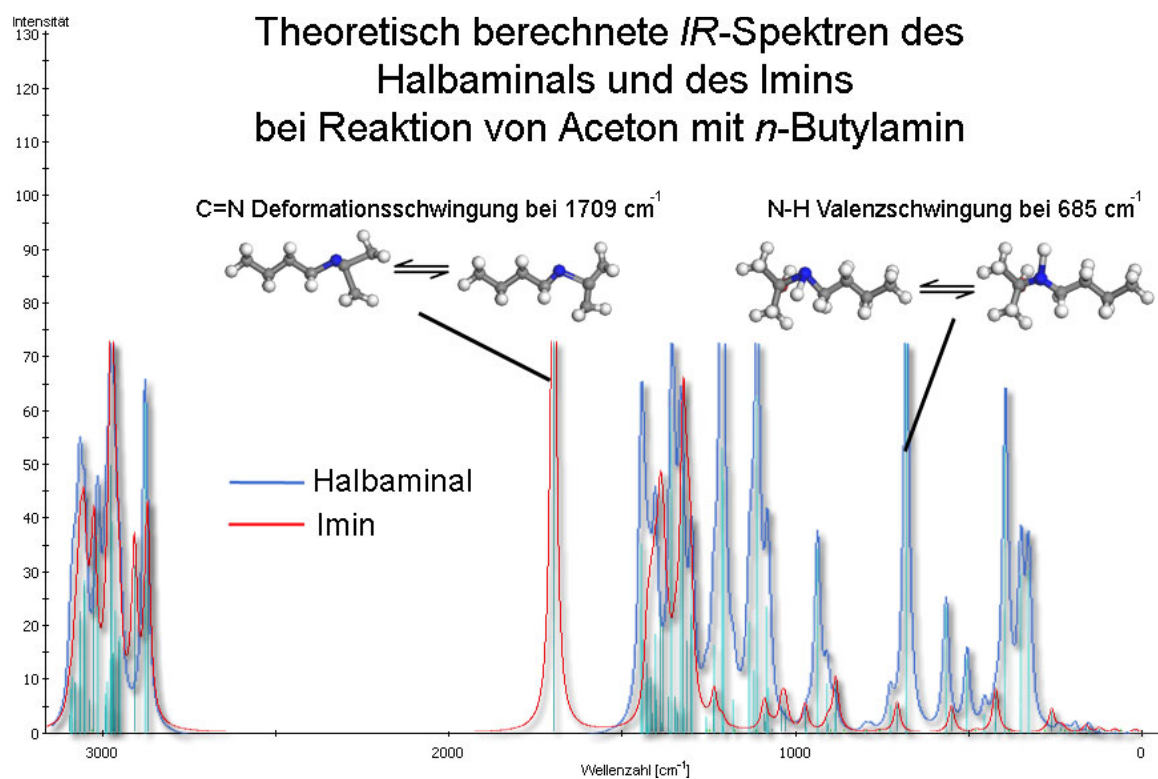


Diagramm 20: Theoretisch berechnetes Diagramm des Reaktions-Zwischen- und Endproduktes bei der Reaktion zwischen Aceton und *n*-Butylamin.

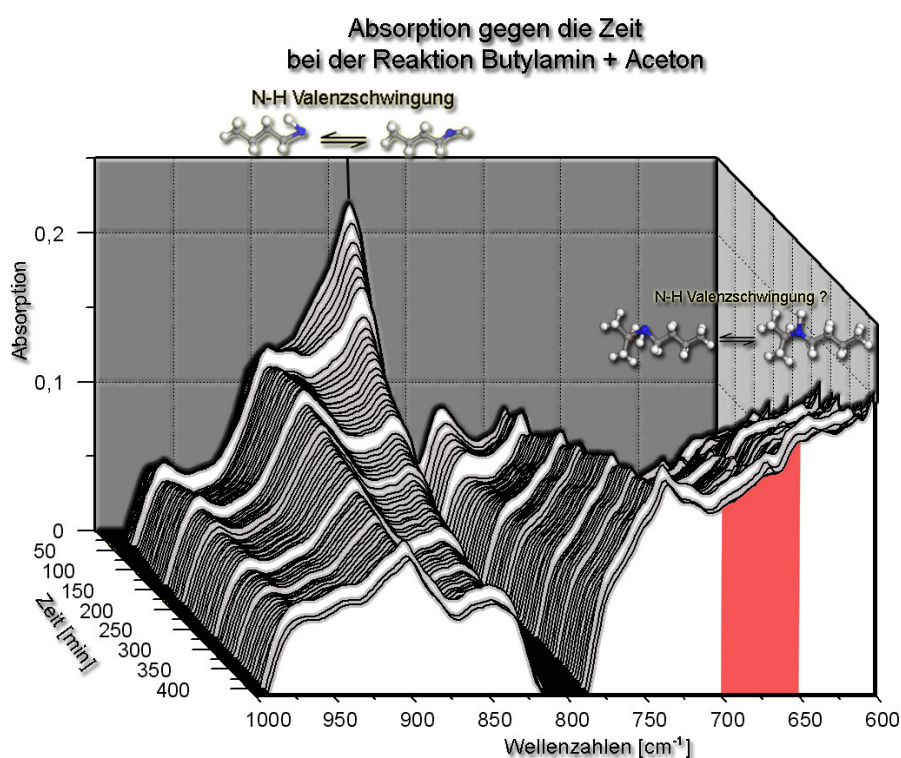
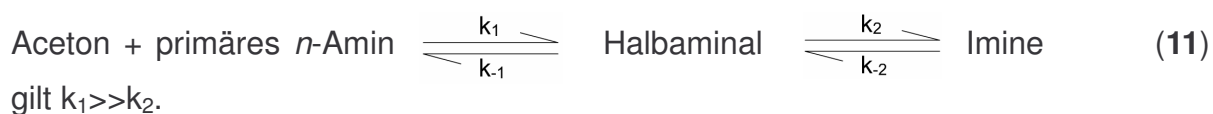


Diagramm 21: Ausschnitt aus dem dreidimensionalen *IR*-Spektrum (Wellenzahl und Absorption gegen die Zeit) bei der Reaktion von *n*-Butylamin und Aceton.

Aus dem Diagramm 20 ist zu entnehmen, dass eine N-H Valenzschwingung in einem Bereich von ca. 650 bis 700 cm^{-1} ein Indiz für das Halbaminal wäre. In den experimentellen Daten in Diagramm 21 ist jedoch keine scharfe und spezifische Absorption in diesem Bereich ersichtlich. Das Problem hier sind die zusätzlichen Absorptionen in diesem Bereich, die sowohl von Edukten, wie auch vom Imin stammen können. Jedoch sollten diese laut der berechneten Spektren weitaus schwächer absorbieren als die N-H Valenzschwingung. Daher kann angenommen werden, dass das Halbaminal, wenn überhaupt, mit nur extrem geringer Konzentration im Reaktionsgemisch vorliegt.

Die Abnahme der Intensität der Amin NH_2 Valenzschwingung bei ca. 850 cm^{-1} entspricht dem zu erwartenden Reaktionsverlauf. Dabei wird ein Grenzwert angestrebt. Die betrachtete Absorption verschwindet, wie auch bei der $\text{C}=\text{O}$ Schwingung (siehe oben), nicht vollständig. Dies beweist erneut, dass die Reaktion auch weiterhin im Gleichgewicht auf Seiten des Imins liegt. Mit Hilfe dieser Informationen kann jetzt Folgendes definiert werden:

Bei der Reaktion



Das Gleichgewicht liegt auf der Seite des Imins.

Durch die Überlagerung von Valenzschwingungen der einzelnen Reaktionsedukte, dem Zwischen- und dem Endprodukt im Bereich von 600 bis 700 cm^{-1} , ist eine mögliche N-H Valenzschwingung des Halbaminals nur schwer aus den Daten zu entnehmen. Eine Aussage über die Konzentration des Zwischenprodukts ist damit im Rahmen der hier durchgeführten IR-spektroskopischen Untersuchung nicht möglich. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Konzentration des Halbaminals über den gesamten Reaktionsverlauf gering ist.

Um die Konzentration des Zwischenprodukts besser bestimmen zu können, müssen weitere Untersuchungsmethoden heran gezogen werden.

7.1.2 Beobachtung durch *NMR*-Spektroskopie

Die *NMR*-Spektroskopie ermöglicht in diesem Fall eine genauere Betrachtung der Konzentrationen der Edukte, Zwischen- und Endprodukte während der gesamten Reaktionszeit.⁵⁵ Im ^{13}C -*NMR* sind die einzelnen Intensitäten der Kohlenstoffatome von Edukten und des Endproduktes gut zu unterscheiden (siehe Diagramm 22 und 23).

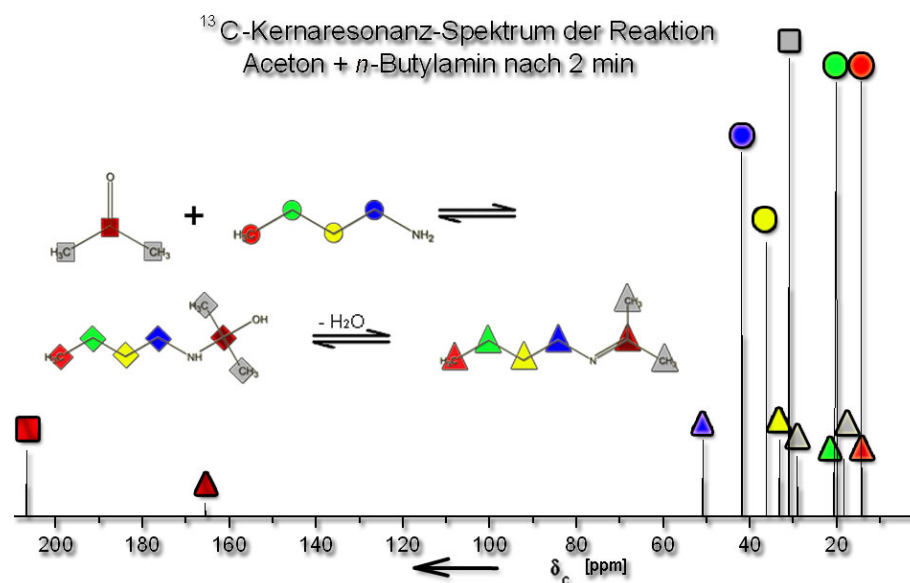


Diagramm 23: ^{13}C -*NMR*-Spektrum (1 : 1 Aceton + *n*-Butylamin) nach 2 min in deuteriertem Dimethylsulfoxid (Lösungsmittel abhängige Intensitäten wurden ausgeblendet).

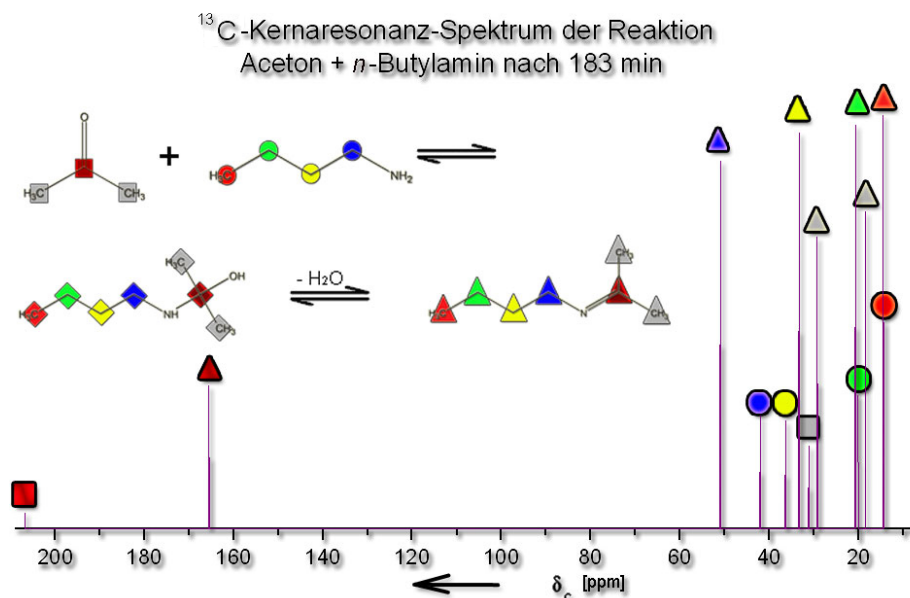


Diagramm 22: ^{13}C -*NMR*-Spektrum (1 : 1 Aceton + *n*-Butylamin) nach 183 min in deuteriertem Dimethylsulfoxid (Lösungsmittel abhängige Intensitäten wurden ausgeblendet).

⁵⁵ Die hier betrachteten ^{13}C -*NMR* Spektren wurden an der Universität Duisburg-Essen, Campus Essen, von T. Schaller aufgenommen. Die ^1H -*NMR* Spektren wurden an der Universität Worcester Polytechnic Institute (WPI) unter der Leitung von V.R. Thalladi angefertigt.

Es sind erneut die gleichen Beobachtungen wie schon in den *IR*-Spektren auszumachen. Die Intensitäten können nur den Edukten und dem Endprodukt zugeordnet werden. Ein eindeutiger Nachweis des Zwischenproduktes ist somit nicht vorhanden. Die Konzentration des Halbaminals ist, wenn überhaupt vorhanden, unterhalb der Nachweisgrenze. Auch nach 183 min sind noch Edukte vorhanden, was auf eine Gleichgewichtsreaktion hinweist. Analoges lässt sich auch aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktion ablesen (siehe Diagramm 24).

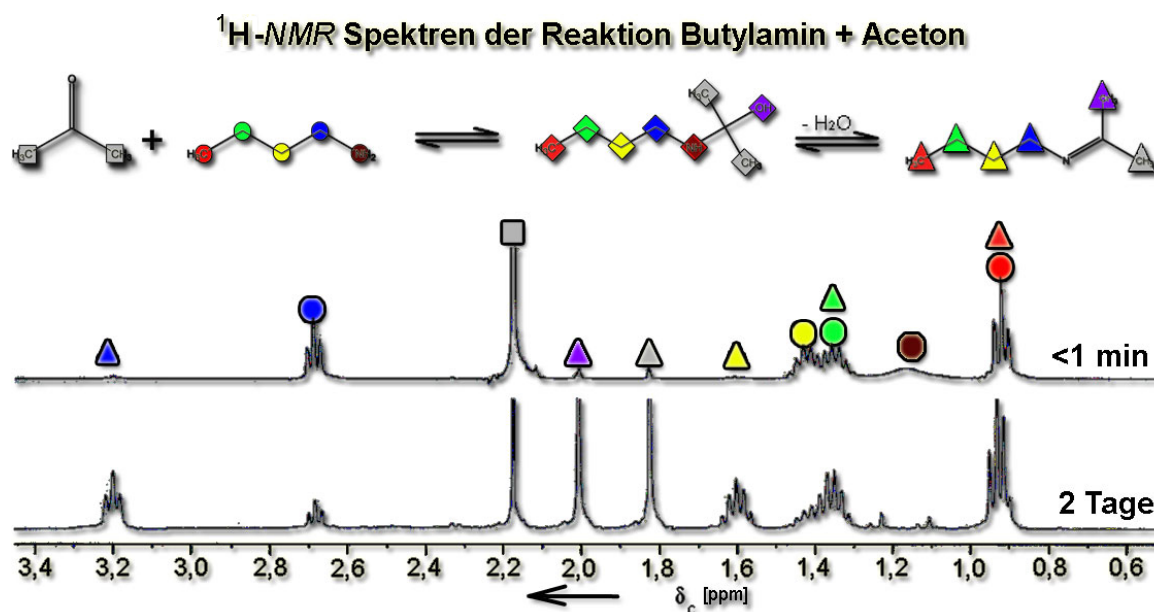


Diagramm 24: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktion *n*-Butylamin und Aceton, bei unter einer Minute und bei 2 Tagen nach dem Start der Reaktion.

Die Daten, die mit Hilfe der *IR*-Spektroskopie gesammelt wurden, konnten somit durch die *NMR*-Spektroskopie bestätigt werden. Die Konzentration des Halbaminals ist damit bei Raumtemperatur im *IR*- und im *NMR*-Spektrum kleiner als ihre jeweilige Nachweisgrenze.

Erst bei tiefen Temperaturen kann eine Konzentration des Halbaminals anhand von Kernresonanz-Spektroskopie nachgewiesen werden (siehe Diagramm 25). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches bei 233 K ist bei ca. 81,8 ppm eine geringe Intensität zu beobachten, die vom Zwischenprodukt verursacht wird. Dieses Signal ist dem Kohlenstoffatom, welches an die Hydroxy-Gruppe und an die Aminogruppe gebunden ist, zuzuordnen. Mit fallender Temperatur wird dieses Signal stärker.

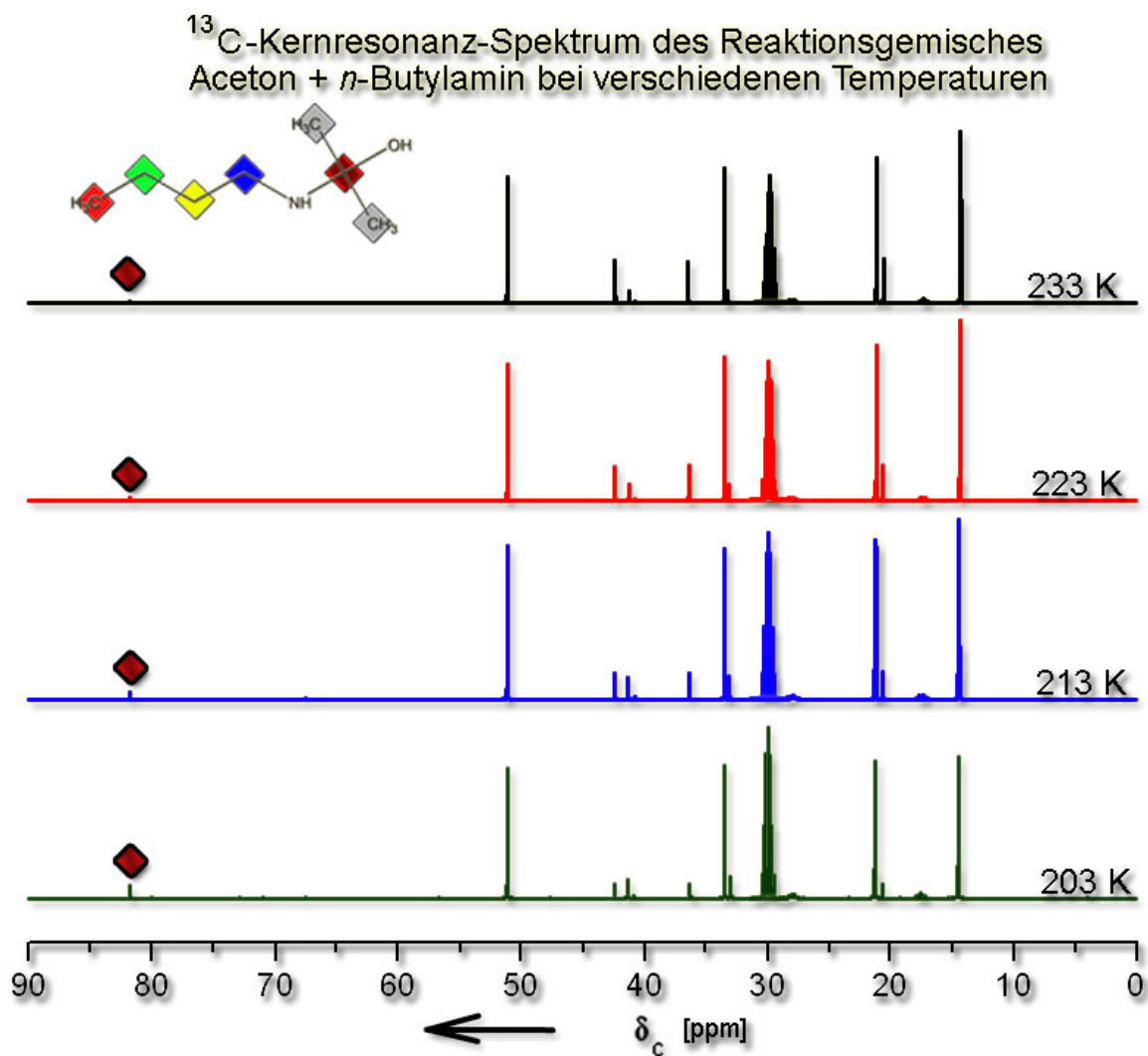


Diagramm 25: Betrachtung des Reaktionsgemisches aus *n*-Butylamin und Aceton bei verschiedenen Temperaturen. Als Lösungsmittel wurde deuteriertes Aceton verwendet.

Unterhalb 203 K kristallisiert ein Teil des Reaktionsgemisches. Es kann somit angenommen werden, dass die Geschwindigkeiten der aufeinander folgenden Reaktionen unterschiedlich starke Temperaturabhängigkeiten aufweisen.⁵⁶

⁵⁶ Bei dem im Versuch kristallisiertem Feststoff handelt es sich, wie unten gezeigt wird, höchstwahrscheinlich um das Halbaminale.

7.1.3 Beobachtung durch *Raman*-Spektroskopie

Die *Raman*-Spektroskopie ist eine Emissions-spektroskopische Methode. Wie die *IR*-Spektroskopie ist sie ebenfalls abhängig von den Schwingungen der einzelnen Atome im Molekül. Wieder zeigen sich charakteristische Signale bei Carbonyl- und Imingruppe. Die Intensitäten dieser beiden Signale sind erneut proportional zur Konzentration und können einen Einblick in den Reaktionsverlauf liefern. Um die gesamte Reaktion zu charakterisieren, wurden dazu zeitabhängige Messungen vorgenommen.⁵⁷ Zur besseren Übersichtlichkeit wurde eine relative Intensität des Carbonyl- und des Imin-Signals ermittelt, die anschließend in einem gemeinsamen Diagramm aufgetragen wurde. Ein Beispiel für eine Messung (*n*-Pentylamin + Aceton) ist im Diagramm 26 dargestellt.

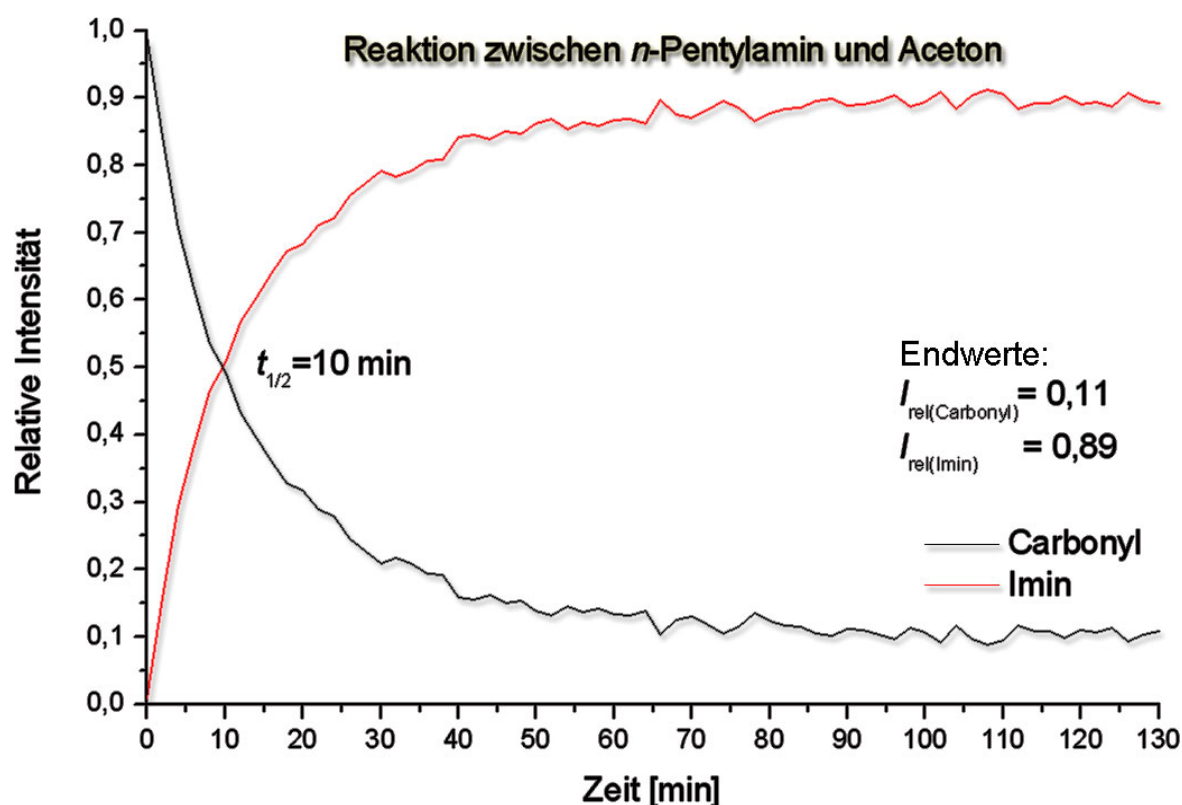


Diagramm 26: Zeitlicher Verlauf der relativen Intensität von Carbonyl- und Imin-Signal im *Raman*-Spektrum, während einer Reaktion von *n*-Pentylamin und Aceton.

⁵⁷ Gemessen wurden jeweils Gemische in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 auf einem *InduRAM Raman*-Spektrometer von *Horiba Jobin Yvon*. Zum Start der Reaktion wurden das jeweilige Amin und Aceton zusammengegeben und kurz durchmischt. Die Messungen erfolgten in 2 min Abständen, bei einer Wellenlänge von 632,817 nm und einem optischen Gitter von 600 nm.

Zur Ermittlung der relativen Intensität wurde folgende Gleichung genutzt:

$$I_{\text{rel(CARBONYL)}} = \frac{I_{\text{abs(CARBONYL)}}}{(I_{\text{abs(CARBONYL)}} + I_{\text{abs(IMIN)}})} \quad (12)$$

Durch die Auswertung der Versuche wurden Halbwertszeiten ($t_{1/2}$) und die Endwerte der relativen Intensitäten ermittelt. Diese sind in Tabelle 6 zusammengestellt:

Tabelle 6: Aus der *Raman*-Spektroskopie ermittelten Werte der Halbwertszeit und der relativen Intensitäten von Carbonyl- und Imin-Signal am Ende der Messungen bei Reaktionen zwischen primären Aminen und Aceton.

Substanz	$t_{1/2}$ [min]	$I_{\text{rel(Carbonyl)}}$	$I_{\text{rel(Imin)}}$
<i>n</i> -Propylamin	2	0,07	0,93
<i>n</i> -Butylamin	27	0,09	0,91
<i>n</i> -Pentylamin	10	0,11	0,89
<i>n</i> -Hexylamin	12	0,14	0,86
<i>n</i> -Heptylamin	6	0,09	0,91
<i>n</i> -Octylamin	8	0,07	0,93
<i>n</i> -Nonylamin	4	0,09	0,91
<i>n</i> -Decylamin	6	0,06	0,94

Isomere:

Substanz	$t_{1/2}$ [min]	$I_{\text{rel(Carbonyl)}}$	$I_{\text{rel(Imin)}}$
Isopropylamin	622	- ^a	- ^a
2-Butylamin	155	0,22	0,78
<i>tert</i> -Butylamin	- ^b	- ^b	- ^b

^a Bei der Reaktion zwischen Isopropylamin konnten keine Endwerte ermittelt werden, da sich bei der Reaktion in der gegebenen Zeit von 1400 min keine Gleichgewichtsbedingung einstellte. ^b Die Reaktion von *tert*-Butylamin und Aceton zeigt keinerlei Veränderungen der Carbonylkonzentration und keine Intensität eines Imin-Signals.

Aus der Tabelle lassen sich wichtige Informationen über die Eigenschaften der Reaktion sammeln. Sieht man von der Reaktion von *n*-Propylamin mit Aceton ab, so werden die Halbwertszeiten mit steigender Anzahl von Kohlenstoffatomen in den Aminen alternierend kleiner. Eine Alternanz von Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht ungewöhnlich. Schon *K.H. Slotta* und *K.R. Jacobi* berichteten 1928, dass neben den Schmelzpunkten und den Löslichkeiten auch die „Desinfektionskraft“ von Lösungen der organischen Quecksilbersalzen alternierende Charaktere aufweisen.^[132]

Die Endwerte der Intensitäten zeigen hingegen keinen durchgängigen Trend. Dies kann unterschiedliche Gründe haben. Zunächst muss angenommen werden, dass die Intensitäten von Carbonyl- und Imin-Schwingung wie bei der *IR*-Spektroskopie unterschiedliche Abhängigkeiten aufweisen. Daher ist auch eine Ermittlung der relativen Intensitäten mit einem systematischen Fehler versehen. Zusätzlich konnte nicht gewährleistet werden, dass jede Probe während der gesamten Reaktionszeit gleiche Temperatur und Druckbedingungen aufwies.

Da das Spektrometer sensibel auf Temperaturschwankungen und weitere Umgebungsparameter reagiert, muss dieser Fehler zusätzlich in Betracht gezogen werden.

Ein weiterer Grund für Unregelmäßigkeiten in der Messung kann in dem unterschiedlichen Anteil von Wasser im Reaktionsgemisch gesehen werden. Versetzt man eine Lösung von Aceton und Isopropylamin mit Wasser (im molaren Verhältnis von 1 : 1 : 2), so verringert sich die Halbwertszeit der Reaktion um 594 min auf 28 min. Es muss daher von einer Katalyse durch Wasser ausgegangen werden. Da weder Amin noch Aceton vor Reaktionsstart vollständig getrocknet wurden, kann dieser Wasseranteil die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen.⁵⁸

Aus diesen Gründen wird lediglich eine relative Endintensität der Iminbande bei Reaktionen von primären *n*-Aminen bei der *Raman*-Spektroskopie zwischen 0,85 und 0,95 erreicht (siehe Tabelle 6).

Aus Tabelle 6 ist zu entnehmen, dass die Isomere der Amine vielfach größere Halbwertszeiten als diejenigen der *n*-Amine aufweisen. Bei *tert*-Butylamin wird keine Reaktion detektiert. Dies konnte auch in *IR*- und *NMR*-spektroskopischen Untersuchungen bestätigt werden. Gründe für dieses inerte bzw. reaktionsgehemmte Verhalten gegenüber Aceton, sind durch sterische Abschirmung der Aminogruppe gegeben. Dieses Verhalten kann bei 2-Butylamin und Isopropylamin mit einem Überschuss an Wasser überwunden werden. Bei Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch zeigen die beiden Substanzen ähnlich schnelle katalysierte Reaktionen wie die der *n*-Amine. Im Gegensatz dazu reagiert *tert*-Butylamin selbst unter Zugabe von Wasser nicht mit Aceton.

Die steigende Reaktionsgeschwindigkeit bei größerer Anzahl von Kohlenstoffatomen in den Aminen kann theoretisch durch die ansteigende Basizität der Amine erklärt werden. Diese wird durch den größer werdenden positiv induktiven Effekt der zunehmenden Kettenlänge der Amine bedingt. Durch die steigende Basizität erhöht sich der nukleophile Charakter des Stickstoffatoms, welcher die Reaktion mit Aceton (wie oben in Kapitel 7 diskutiert) katalysiert.

Eine Betrachtung der Basizitäten zeigt jedoch, dass der besprochene Effekt schnell einem Maximum entgegenstrebt und nicht vollständig die alternierende Tendenz erklären kann.

⁵⁸ Eine vollständige Trocknung wurde unterlassen, um gleiche experimentelle Voraussetzung zu folgenden Versuchen zu gewährleisten.

In Tabelle 7 sind die Aciditätskonstanten⁵⁹ (pK_a) der primären *n*-Amine gegenübergestellt. Die Tabelle zeigt keinen durchgehenden Trend. Lediglich die ersten fünf Amine zeigen eine Alternanz, während die länger-kettigen Amine eine klare Tendenz vermissen lassen.

Für die Begründung des alternierend absteigenden Charakters der Halbwertszeiten ist aus diesem Grund die Basizität kaum geeignet. Für eine weit- und ausreichende Analyse des Phänomens muss eine genaue, ausführliche Betrachtung des exakten Mechanismus der Reaktion durchgeführt werden. Es ist allerdings nicht völlig auszuschließen, dass es sich bei der Alternanz der Reaktionszeiten um ein Artefakt der Messmethode handelt. Die oben beschriebenen systematischen Fehler der spektroskopischen Untersuchung könnten sich in diesem Fall addiert und den beschriebenen Trend verursacht haben.

Die spektroskopische Analyse der Reaktion zur Erschließung eines detaillierten Reaktionsmechanismus ist daher unter vielen Aspekten unbefriedigend. Trotzdem liefert sie wichtige Informationen, die zur Entwicklung eines Gesamtbildes führen können.

So konnten folgende Erkenntnisse nachgewiesen werden:

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur vom Zwischenprodukt zum Endprodukt ist wesentlich größer als die Reaktionsgeschwindigkeit der Edukte zum Zwischenprodukt. Die Konzentration vom Zwischenprodukt (Halbaminale) ist daher während der gesamten Reaktion vernachlässigbar klein.

Bei niedrigen Temperaturen (<233 K) steigt die Konzentration des Zwischenproduktes (bei dem Versuch von *n*-Butylamin und Aceton) an. Dies weist auf eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten hin und lässt eine Stabilisierung des Halbaminale bei tiefen Temperaturen annehmen.

Die Reaktion wird durch Wasser katalysiert.

Sieht man von Methyl-, Ethyl- und Propylamin ab, so wird die Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Anzahl an Kohlenstoffatomen in den Aminen (wahrscheinlich alternierend) größer.

Tabelle 7: Gegenüberstellung der pK_a -Werte der primären *n*-Amine.

Substanz	pK_a -Wert
Methylamin	10,63
Ethylamin	10,70
<i>n</i> -Propylamin	10,60
<i>n</i> -Butylamin	10,77
<i>n</i> -Pentylamin	10,63
<i>n</i> -Hexylamin	10,56
<i>n</i> -Heptylamin	10,67
<i>n</i> -Octylamin	10,65
<i>n</i> -Nonylamin	10,64
<i>n</i> -Decylamin	10,64

⁵⁹

Die Werte wurden aus dem *Handbook of Chemistry and Physics* entnommen.

8 Strukturanalyse von Halbaminalen und Iminen

Zur Strukturbestimmung von Co-Kristallen von primären *n*-Aminen und Aceton wurden Mischungen in einem Volumenverhältnis von ca. 1 : 1 angefertigt und mit Hilfe der *in situ* Kristallisationstechnik untersucht. Durch die direkt eintretende Reaktion wurden bei den Gemischen der *n*-Amine jedoch keine Co-Kristalle erhalten. Der untersuchte kristalline Feststoff bestand meist aus Einkristallen der Zwischen- und Endprodukte. Manche Gemische zeigten bei tiefen Temperaturen lediglich die glasartige Erstarrung der flüssigen Gemische und keine Kristallisation. Dies war besonders bei sehr kleinen *n*-Aminen der Fall ($C_nH_{2n+3}N_1$; $n < 4$). Bei der Reaktion von Aceton und *n*-Butylamin, *n*-Pentylamin und *n*-Hexylamin konnte jedoch durch Einfrieren das kristalline Halbaminal synthetisiert, isoliert und analysiert werden.

8.1 Strukturen der ermittelten Halbaminale

Das Halbaminal-Molekül besitzt formal zwei Akzeptor- und eine Donor-Funktionalität an der Hydroxygruppe und eine Akzeptor- und eine Donor-Funktion an der sekundären Aminogruppe. Insgesamt ergibt sich somit eine theoretische Anzahl von drei Akzeptor- und zwei Donor-Funktionen. Eine Sättigung jeder Position ist daher für den Reinstoffkristall unmöglich. Nach dem bisherigen Trend sollten im kristallinen Feststoff die beiden Donor-Funktionen für Wasserstoffbrücken bevorzugt genutzt werden. Eine Akzeptor-Funktion müsste demnach ungenutzt bleiben. Die $O-H\cdots N$ Brücke sollte gegenüber der $N-H\cdots O$ Brücke energetisch stabilisiert und damit kürzer sein. Jedoch könnte sich eine $O-H\cdots O$ Brücke bevorzugt gegenüber dem $O-H\cdots N$ Kontakt bilden.

In den Kristallen der Carbinolamine bilden zwei Moleküle jeweils ein Dimer. Dabei liegen starke $O-H\cdots N$ Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Molekülen vor. Beim 2-(Butylamino) propan-2-ol (dem Halbaminal aus der Reaktion von *n*-Butylamin und Aceton) werden diese Dimere durch längere und daher wahrscheinlich schwächere $N-H\cdots O$ Brücken miteinander verbrückt. Zum erleichterten Verständnis der Struktur soll erneut ein reduktionistischer Ansatz gewählt werden (siehe Abbildung 76).

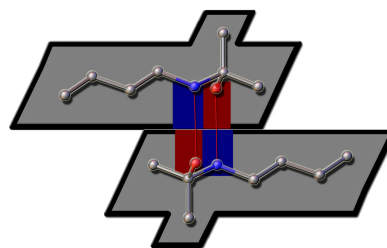


Abbildung 76: Reduktionistische Betrachtung des Halbaminal-Dimers (entstanden aus Butylamin und Aceton).

Die Form eines Halbaminale-Moleküls kann zweidimensional auf ein Parallelogramm mit einer Ausbuchtung für die Methylgruppe des Isopropyl-Restes reduziert werden.

Eine sinnvolle und dichteste Packung eines dimeren Parallelogramm-Motivs ist in Abbildung 77 dargestellt. Die Parallelogramm-Gebilde weisen ein Inversionszentrum im Mittelpunkt, zwischen den zwei Wasserstoff-Brücken auf.

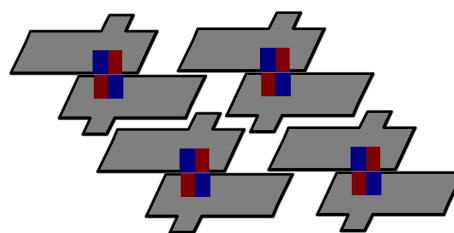


Abbildung 77: Reduktionistische Ansicht der Packung im 2-(Butylamino)propan-2-ol.

Die Struktur des betrachteten Halbaminale aus Butylamin und Aceton zeigt das gleiche Packungsmotiv, wie es in Abbildung 77 skizziert ist (siehe Abbildung 78).

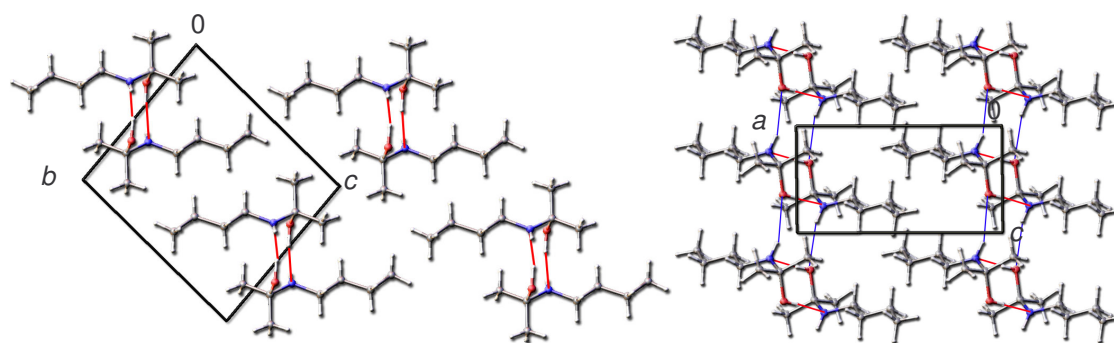


Abbildung 78: Ausschnitte aus der Kristallstruktur von 2-(Butylamino)propan-2-ol, in den Projektionen im Blick auf die Ebenen \overline{bc} (links) und \overline{ac} (rechts).

In der \overline{ac} -Projektion sind die längeren N-H \cdots O Wasserstoffbrücken gut ersichtlich. Sie verlaufen parallel zur a -Achse und im 90° Winkel zu den kürzeren O-H \cdots N Kontakten. Das Carbinolamin kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\overline{1}$ mit einem Molekül pro asymmetrische Einheit.⁶⁰

Das Zwischenprodukt bei der Reaktion zwischen Aceton und Pentylamin (2-(Pentylamino)propan-2-ol) kristallisiert ebenfalls triklin in der Raumgruppe $P\overline{1}$ mit einem Molekül pro asymmetrische Einheit.

⁶⁰ Der Datensatz ist auf Grund der mangelhaften Kristallqualität nicht ausreichend, um Winkel und Abstände der Wasserstoffbrücken zu diskutieren.

Das Molekül kann analog als trapezoides Gebilde beschrieben werden (siehe Abbildung 80).

Werden diese trapezoiden Objekte, ähnlich der oberen Kristallpackung des 2-(Butylamino)-propan-2-ols, zu einem Molekülgitter zusammengesetzt, sind größere Lücken zwischen den

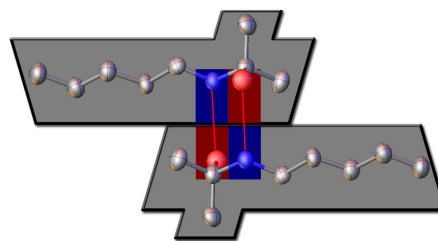


Abbildung 80: Reduktionistische Betrachtung des Halbaminal-Dimers (entstanden aus Pentylamin und Aceton).

Dimeren ersichtlich (in Abbildung 79 rot gekennzeichnet).

Betrachtet man die berechneten Dichten der Strukturen der drei Carbinolamine, so lässt sich eine Alternanz erahnen (siehe Tabelle 8). Während der *in situ* Kristallzucht konnten keine genauen Schmelzpunkte bestimmt werden. Eine

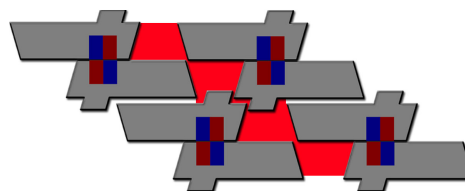


Abbildung 79: Reduktionistische Ansicht der Packung im 2-(Pentylamino)propan-2-ol. Lücken zwischen den Dimeren wurden rot gekennzeichnet.

Alternanz wurde daher nicht bestätigt. Untersuchungen durch die dynamische Differenzkalorimetrie erwiesen sich angesichts der hohen spezifischen Verdampfungswärmen der Substanzen als problematisch bis nicht praktikabel. Die Isolation des Halbaminale aus der Reaktionsmischung ist offenbar nur durch Kristallisation möglich. Dabei ist die Substanz bei Raumtemperatur, wie oben beobachtet, instabil. Die reduktionistischen Betrachtungen der beiden Strukturen bestärken die angenommene Alternanz.⁶¹

Tabelle 8: Aus den Strukturen berechnete Dichte der vermessenen Halbaminale.

Substanz	Berechnete Dichte [g/cm ³]
2-(Butylamino) propan-2-ol	1,030
2-(Pentylamino) propan-2-ol	0,999
2-(Hexylamino) propan-2-ol	1.006

Das Halbaminal, welches durch die Reaktion von Aceton und Hexylamin gebildet wird, kristallisiert abermals in einer triklinen Zelle mit Raumgruppe $P\bar{1}$.

⁶¹ Eine Eigenschaft der Strukturen, die weitere Indizien für eine Alternanz der Halbaminale liefert, ist der Packungskoeffizient. Dieser wird im Kapitel 8.2 (siehe unten) im Zusammenhang mit den Strukturen der Imine und der *n*-Amine diskutiert.

Bis auf die diskutierte Alternanz und die leichten strukturellen Unterschiede, sind sich die drei Strukturen sehr ähnlich (siehe Abbildung 81).

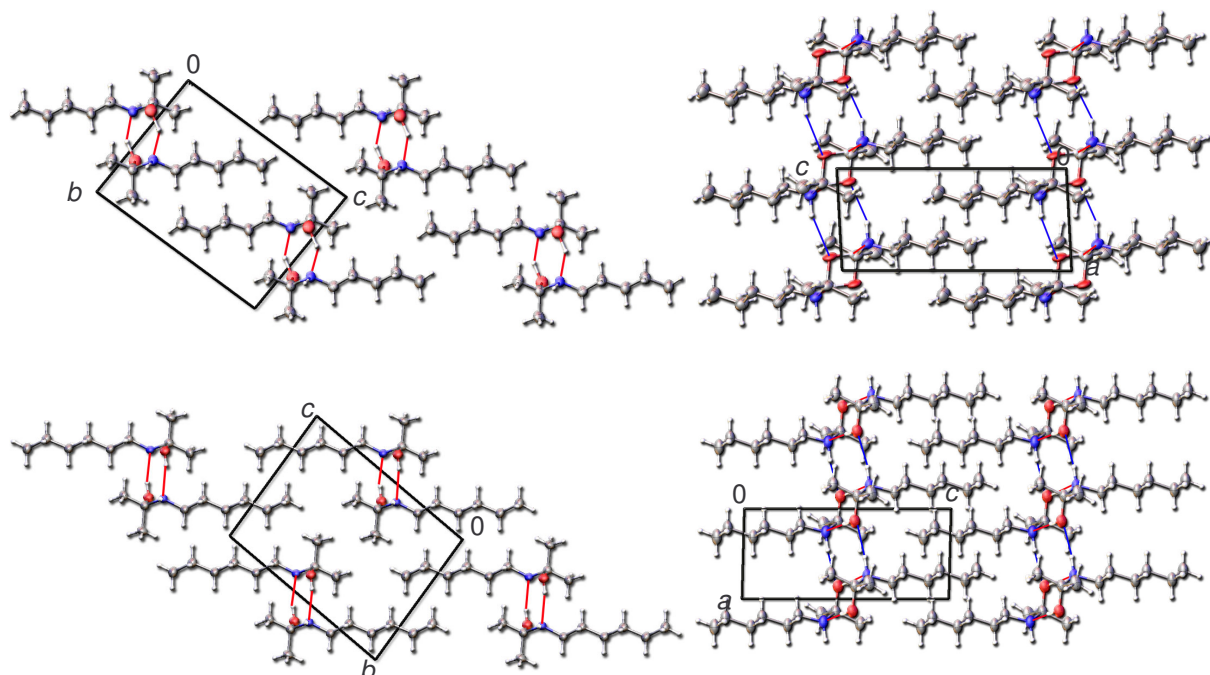


Abbildung 81: Ausschnitte aus der Kristallstruktur von 2-(Pentylamino)propan-2-ol (oben) und 2-(Hexylamino)propan-2-ol (unten), in den Projektionen im Blick auf die Ebenen bc (links) und ac (rechts).

Dies wird auch durch die kristallographischen Daten bestätigt (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9: Raumgruppen und kristallographische Zelldaten der drei betrachteten Zwischenprodukte bei der Reaktion von Aceton und n -Aminen.

Name	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]
2-(Butylamino)propan-2-ol	5,17	8,78	9,70	85,4	89,2	75,0	423,0
2-(Pentylamino)propan-2-ol	5,12	8,45	11,36	92,7	92,6	100,1	482,7
2-(Hexylamino)propan-2-ol	5,14	9,19	11,50	94,0	90,5	103,9	526,0

Die kürzeste Zellachse bleibt im Vergleich zur Anzahl der Kohlenstoffatome der längsten aliphatischen Kette nahezu konstant bei ca 5,1 bis 5,2 Å. Das Volumen wächst vom Zwischenprodukt der Reaktion von Aceton mit Butylamin und der Reaktion mit Pentylamin um 59,7 Å. Dies entspricht einer Zunahme von 29,9 Å pro Methylengruppe. Die weitere Volumensteigerung, bei einer Erhöhung von fünf auf sechs Kohlenstoffatome in der längsten alliphatischen Kette beträgt 43,3 Å. Dies entspricht einer Ausdehnung von 21,7 Å pro Methylengruppe.

Der aus diesen Werten entnommene, erhöhte Volumenbedarf des Halbaminale mit einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen in der längsten aliphatischen Kette ist ein weiteres Indiz für das alternierende Reaktionsverhalten.

8.2 Strukturen der ermittelten Imine

Die Imin-Strukturen wurden, wie die der Halbaminale, abermals *in situ* (in einer Kapillare direkt auf dem Diffraktometer) synthetisiert, kristallisiert, dadurch isoliert und anschließend analysiert. Dabei wurden grundsätzlich die Tetra-Hydrate der Imine erhalten. Die Wassermoleküle bilden in den Kristallgittern ein den oben diskutierten Clathrat-Strukturen ähnliches, dreidimensionales Netzwerk von Fünf- und Sechsringen aus. In diesem sind die Wassermoleküle, wie üblich, jeweils tetraedrisch über Wasserstoffbrücken verbrückt.

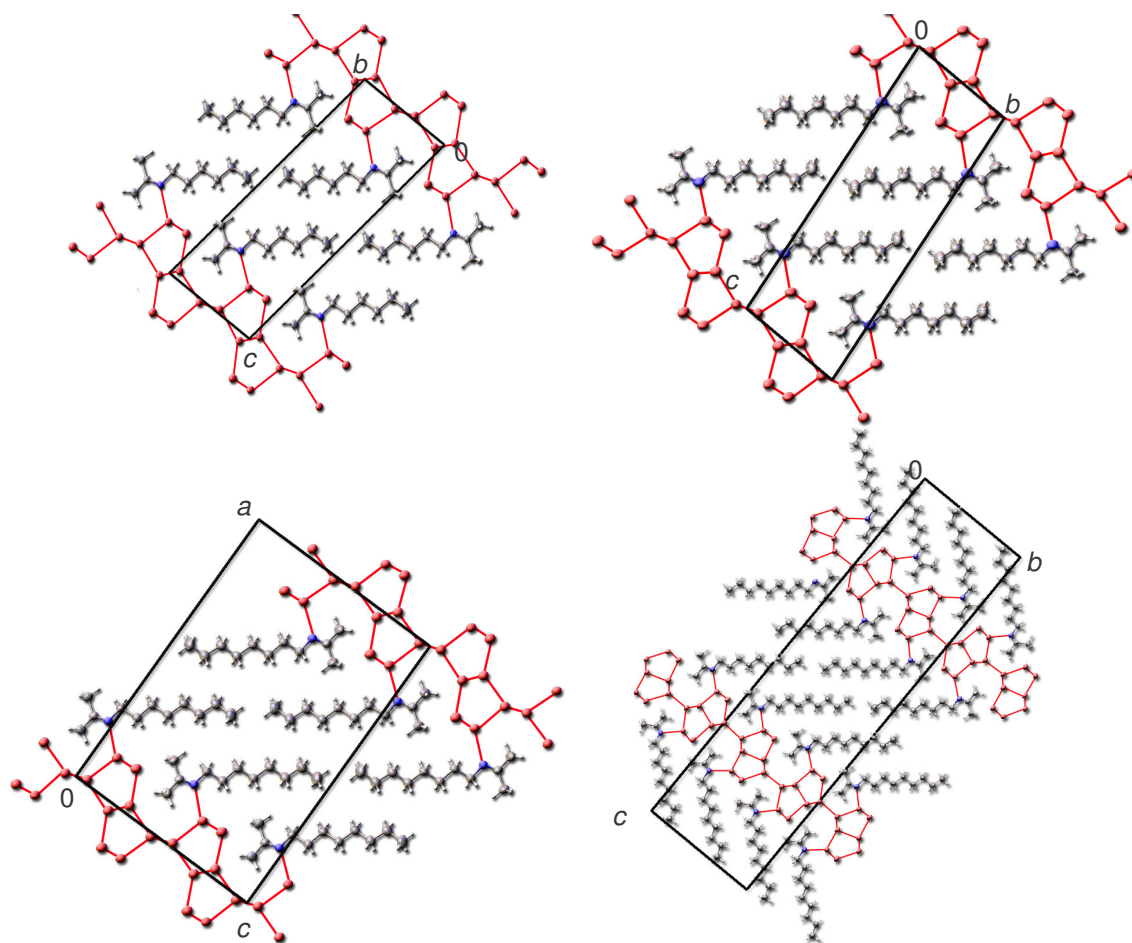


Abbildung 82: Ausschnitte aus den Gittern der Endprodukte bei den Reaktionen von Aceton mit Hexyl- (Blick auf \overline{bc}), Heptyl- (Blick auf \overline{bc}), Octyl- (Blick auf \overline{ac}) und Nonylamin (Blick auf \overline{bc} , von oben links bis unten rechts).

Wie die Abbildung 82 zeigt, weisen die Gitterstrukturen von *N*-(1-methylethyliden)hexan-1-amin Tetrahydrat bis *N*-(1-methylethyliden)nonan-1-amin Tetrahydrat starke Analogien auf. In allen Strukturen existiert eine Hydratschicht parallel einer kristallographischen Zellachse. Getrennt durch diese Hydratschichten und durch Wasserstoffbrücken an diese geknüpft, liegen die Imin-Moleküle in aliphatischen, hydrophoben Bereichen vor.

Die vollständigen Daten der kristallographischen Raumgruppen, Zellachsen und -Winkel sind in Tabelle 10 gegenübergestellt.

Tabelle 10: Raumgruppen und kristallographische Zelldaten der vier betrachteten Endprodukte bei der Reaktion von Aceton und *n*-Aminen.

Name des Imins	Raumgr.	Z	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
<i>N</i> -(1-methylethyliden) hexan-1-amin	<i>P</i> 1	2	4,45	7,93	20,96	79,9	84,2	85,2
<i>N</i> -(1-methylethyliden) heptan-1-amin	<i>P</i> 1	2	4,41	7,98	22,49	82,8	84,5	85,2
<i>N</i> -(1-methylethyliden) octan-1-amin	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	23,47	4,45	15,85	90	91,0	90
<i>N</i> -(1-methylethyliden) nonan-1-amin	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	8	4,48	14,82	51,55	90	90,1	90

Bei einem Vergleich der Zellachsen fällt auf, dass eine Zellachse eine vergleichbare, relativ gleichgroße Länge aufweist. Besondere Unterschiede werden bei den beiden längerkettigen Iminen beobachtet. Dabei zeigt das Reaktionsendprodukt aus Aceton und Octylamin jedoch keine offensichtlichen Abweichungen seines Gitteraufbaus zu den beiden kurzkettigeren Iminen (siehe Abbildung 83). Die unterschiedliche Symmetrie liefert hier jedoch Erklärungsansätze für die Variation in den Längen der Zellachsen. Bedingt durch die Verdopplung der Moleküle pro Zelle erfolgt eine Verdopplung einer weiteren Zellachse. In diesem Fall weist die *c*-Achse die doppelte Länge der *b*-Achse der vorherigen, kürzerkettigen Imin-Kristalle auf (siehe Tabelle 10). Die kristallographischen Werte des *N*-(1-methylethyliden)nonan-1-amin-Kristalls weisen hingegen ungewöhnliche Abweichungen auf. Eine detaillierte Gegenüberstellung wird durch eine separierte Betrachtung der Hydratschichten und der aliphatischen Bereiche erleichtert.

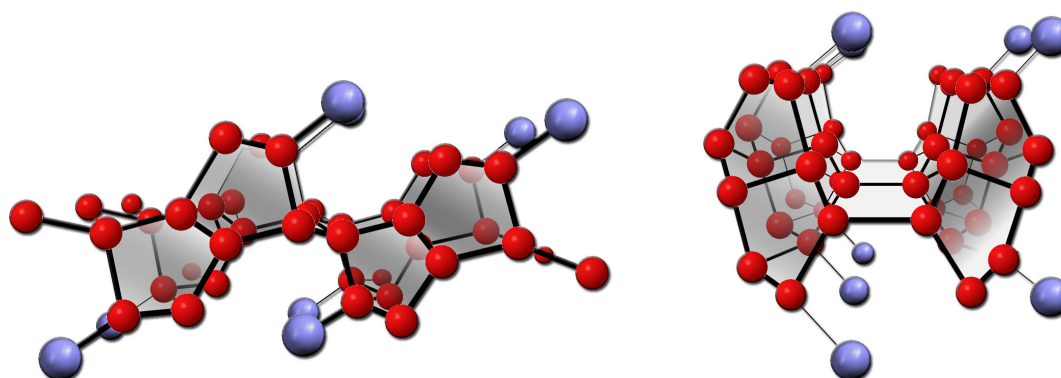


Abbildung 83: Ausschnitt aus den Hydratschichten der Imine aus der Reaktion von Aceton und Hexyl-, Heptyl- und Octylamin (links) und Nonylamin (rechts).

Die Wasserschichten (Abbildung 83) können als eine mehrfach gefaltete Ebene, bestehend aus Fünf- und Sechsringen, beschrieben werden. Dabei weisen die Hydratschichten von *N*-(1-methylethyliden)hexan-1-amin bis *N*-(1-methylethyliden) octan-1-amin zur Hydratschicht von *N*-(1-methylethyliden)nonan-1-amin starke Unterschiede auf.

Die Imin-Moleküle bilden einen Kontakt zu einem Wassermolekül, welches, in einer Ebene gesehen, zu einem aus Wassermolekülen gebildeten Fünfring gehört (siehe Abbildung 83). Dieser Fünfring ist über eine Kantenverknüpfung erneut mit einem Fünfring aus Wassermolekülen verbunden. Sieht man bei den die kantenverknüpften Fünfringe als Grundform, so kann man durch die Positionen der Kontakte zu weiteren Grundformen und zu den Iminmolekülen die Unterschiede der Strukturen gut diskutieren (siehe Abbildung 84). Bei den Reaktionsendprodukten von Aceton mit Hexyl-, Heptyl- und Octylamin ist der Kontakt zu den Imin-Molekülen an den in Abbildung 84 beschriebenen

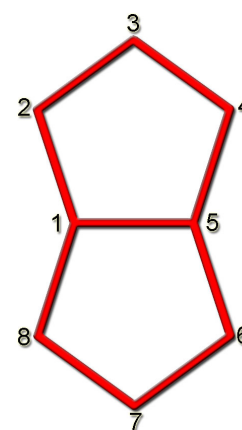


Abbildung 84: Definierte Grundform zur vereinfachten Diskussion der Wassergitter (siehe Text).

Positionen 3 und 7. Die Verbrückung der Grundformen erfolgt an den Positionen 4 und 8 (bzw. an den symmetrie-äquivalenten Punkten 2 und 6).

Beim Reaktionsendprodukt von Aceton und Nonylamin müssen jeweils zwei miteinander verbrückte Grundformen betrachtet werden. An der ersten Grundform erfolgen die Brücken zu den Imin-Molekülen an den Positionen 4 und 7 und die zu weiteren Grundformen an den Positionen 2 und 6.⁶² Die zweite Grundform zeigt Wasserstoffbrücken zu den Imin-Molekülen an den Positionen 3 und 6 und zu weiteren Grundformen an den Positionen 8 und 4.

Das Kristallgitter von *N*-(1-methylethyliden)nonan-1-amin zeigt demnach ein deutlich unterschiedliches Hydratnetzwerk. Diese Differenz zwischen den Hydrat-Strukturen macht, trotz gleicher Stöchiometrie, eine stringente Suche nach möglichen systematischen Eigenschaften der Feststoffe (wie z. B. alternierende Schmelzpunkte) schwer, wenn nicht unmöglich. Gerade das ist in Hinblick auf die beobachtete bzw. angenommene Alternanz von *n*-Aminen in Reinstoffkristallen, in Hemihydraten und als Zwischenprodukt bei der Reaktion mit Aceton als Halbaminale störend. Wiederum konnten keine exakten Schmelztemperaturen während der *in situ* Reaktion und Kristallzucht gemessen werden. Dazu verhindert die Gleichgewichtsreaktion auch hier eine genauere Messung, wie z. B. durch die DSC.

Demgegenüber weisen aliphatische Bereiche in allen vier Kristallen starke Analogien auf.

⁶² Auf Grundlage der fehlenden Spiegelsymmetrie muss hier zwischen den 8 verschiedenen Positionen unterschieden werden. Die Positionen 2 und 6 sind nicht mehr symmetrie-äquivalent zu den Positionen 8 und 4.

Die Lage der Kohlenwasserstoffketten lassen sich erneut reduktionistisch betrachten (siehe Abbildung 85).

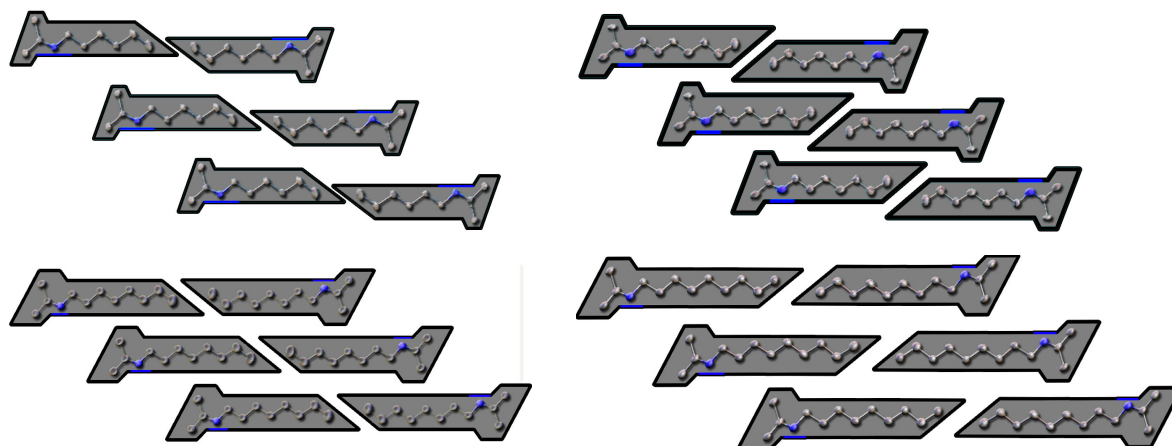


Abbildung 85: Reduktionistische Ansicht der aliphatischen Bereiche der Strukturen der Imine aus der Reaktion von Aceton und Hexyl-, Heptyl-, Octyl- und Nonylamin (von links oben bis rechts unten).

Im Gegensatz zu den anderen, reduktionistisch betrachteten aliphatischen Bereichen lassen sich hier jedoch keine räumlichen Defizite aufgrund der ungeeigneten Form der Moleküle ausmachen. Alle Moleküle sind, ohne ersichtliche größere Lücken im Kristallgitter, ideal zusammengefügt. Aus Abbildung 85 ist somit kein alternierendes Verhalten der Packungsenergien und damit Schmelzpunkte abzuleiten.

Um diese Beobachtung weiter zu stützen, müssten die Schmelzpunkte der Feststoffe ermittelt oder zumindest die Gitterenergien abgeschätzt werden. Hierfür ist jedoch die Qualität der gesammelten Datensätze wegen ihrer zu Grunde legenden Methodik kaum geeignet. Die meisten experimentell erhaltenen Kristalle waren für eine befriedigende Aufklärung der Gitterstruktur nicht ausreichend.

Eine Methode, um ein Indiz für alternierende Charakteristika zu erhalten, welche weniger von der Kristallqualität abhängig ist, stellt die Betrachtung der Packungskoeffizienten dar. Dieser von *Kitaigorodski* definierte Koeffizient beschreibt den prozentualen Anteil des Molekülvolumens aller Moleküle in der Zelle zum gesamten Zellvolumen.^[133] Zur Berechnung des Molekülvolumens werden dazu idealisierte, kugelförmige Atome genutzt.^[134] Ungenügende Datensätze aus Röntgen-Strukturbestimmungen können daher trotzdem glaubhafte Packungskoeffizienten liefern. Die idealisierte Berechnung benötigt lediglich eine möglichst genaue Bestimmung der Zelldimensionen.

Ein alternierendes Verhalten bei Packungsenergien, Volumina und weiteren charakteristischen Eigenschaften im kristallinen Feststoff sollte sich auch in den Packungskoeffizienten niederschlagen. Eine ungünstigere Orientierung der Moleküle im Feststoff, die durch Hohlräume und erhöhten Volumenbedarf angezeigt wird, sollte einen geringeren Packungskoeffizienten bedingen. In Diagramm 27 sind die Packungskoeffizienten, gegenüber der Anzahl der Kohlenstoffatome der längsten Kohlenwasserstoffkette, innerhalb der besprochenen Verbindungen dargestellt.

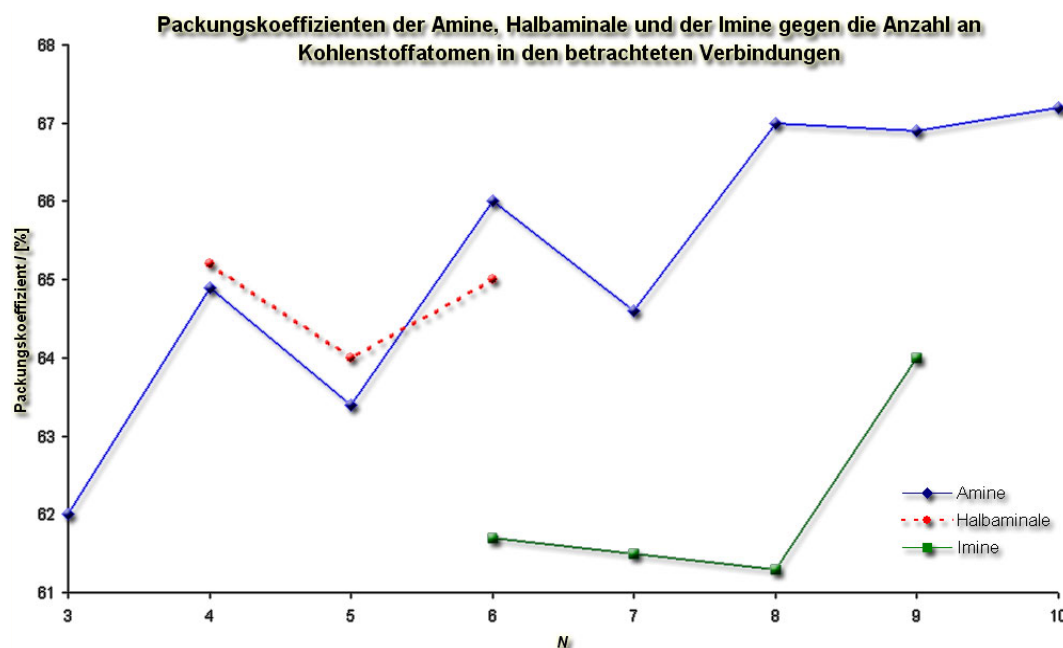


Diagramm 27: Darstellung der Packungskoeffizienten der diskutierten Substanzen gegenüber der Anzahl der Kohlenstoffatome der jeweils längsten Kette.

Das Diagramm zeigt, wie erwartet, die alternierenden Tendenzen, wie sie auch für die jeweiligen Strukturklassen besprochen wurden. Die Imine weisen jedoch keinerlei Alternanz in ihren Werten auf. Dies bestätigt erneut die vorstehend genannten Beobachtungen.

Ein Grund für das Fehlen alternierender Packungskoeffizienten kann in diesem Fall in der ungenauen Positionierung der Wasserstoffatome der Wassermoleküle in den Strukturen gegeben

Tabelle 11: Packungskoeffizienten der Imine, mit und ohne Wasserstoffatomen an den Wassermolekülen (siehe Text).

Name des Imins	P_k (mit H)	P_k (ohne H)
<i>N</i> -(1-methylethyliden) hexan-1-amin	1,7	9,8
<i>N</i> -(1-methylethyliden) heptan-1-amin	1,5	9,2
<i>N</i> -(1-methylethyliden) octan-1-amin	1,3	9,4
<i>N</i> -(1-methylethyliden) nonan-1-amin	4,0	1,6

werden. Um diesen Fehler zu eliminieren, wurden die Packungskoeffizienten erneut ohne Wasserstoffatome an Wassermolekülen berechnet (siehe Tabelle 11).

Auch hier ist keine klare Alternanz auszumachen. Die Iminine mit einer geraden Anzahl von sechs und acht Kohlenstoffatomen in der längsten aliphatischen Kette, weisen einen geringfügig erhöhten Packungskoeffizient gegenüber dem Imin mit sieben Kohlenstoffatomen auf. Der Packungskoeffizient des *N*-(1-methylethyliden)nonan-1-amin zeigt hingegen eine starke Abweichung von diesem Trend. Eine Begründung hierfür sind die Unterschiede in der Hydratschicht und in der Ausrichtung der Moleküle. Diese Besonderheiten der Kristallpackung lassen sich in einer weiteren Projektion gut erkennen (siehe Abbildung 86).

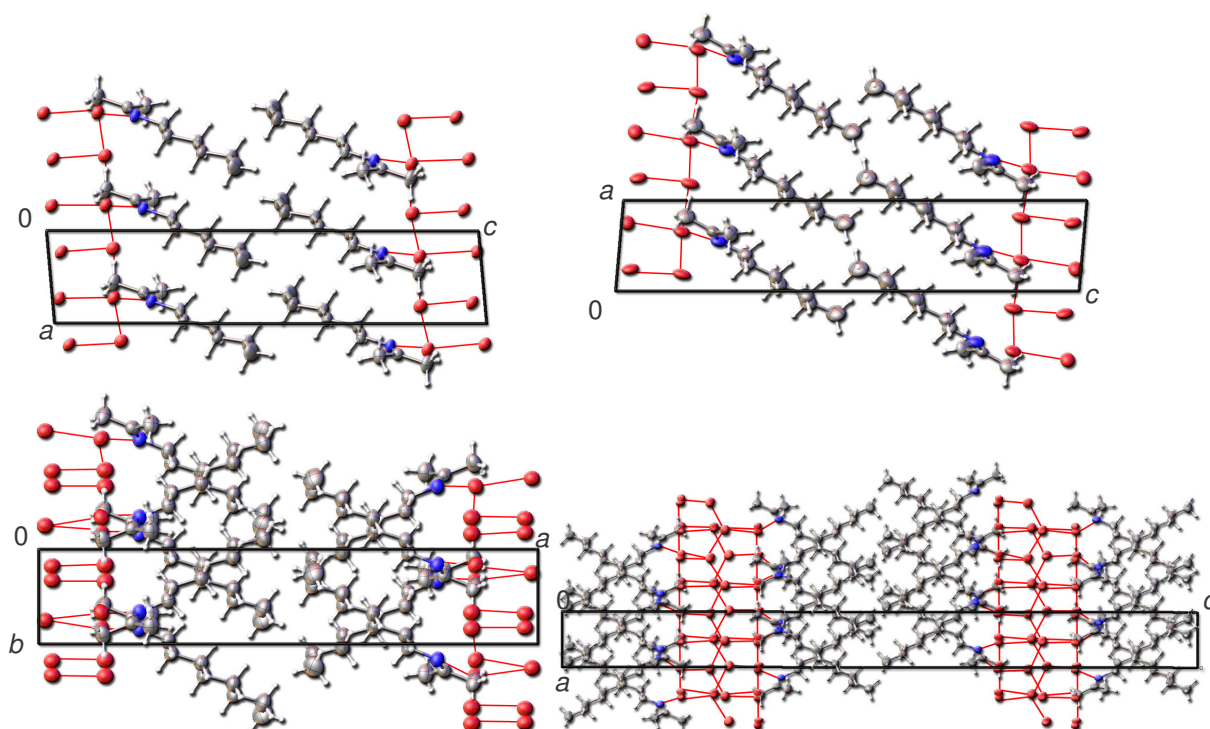


Abbildung 86: Ausschnitte aus den Gittern der Endprodukte bei den Reaktionen von Aceton mit Hexyl- (Blick auf \overline{ac}), Heptyl- (Blick auf \overline{ac}), Octyl- (Blick auf \overline{ab}) und Nonylamin (Blick auf \overline{ac} , von oben links bis unten rechts).

In den ersten beiden Strukturen sind die Imin-Moleküle jeweils parallel zueinander angeordnet. Bei den letzten beiden Strukturen sind die Moleküle in Schichten übereinander, in einem Winkel von $48,3^\circ$ bzw. $50,93^\circ$ zueinander verdreht. Im Gegensatz zu den oberen Beobachtungen zeigt hier schon *N*-(1-methylethyliden)octan-1-amin Unterschiede zu den beiden kürzerkettigen Iminen.

Eine Alternanz bei den betrachteten kristallinen Hydraten der Iminine, in Abhängigkeit der Kohlenstoff-Anzahl in der längsten Kette, ist aus diesem Grund nicht anzunehmen.

8.2.1 Reaktionsprodukt von Aceton und *tert*-Butylamin

Wie in Kapitel 7.3.1 festgestellt, kann das Imin *N*-(1-methylethyliden)-2-methylpropan-2-amin als Reaktionsendprodukt von Aceton und *tert*-Butylamin nicht aus den Edukten gewonnen werden. Es muss daher auf anderem Weg synthetisiert werden.⁶³ Hierzu wurde eine molare 1 : 2 Mischung von Aceton und *tert*-Butylamin in *n*-Pentan gelöst und mit Titan-tetrachlorid umgesetzt.^[135]

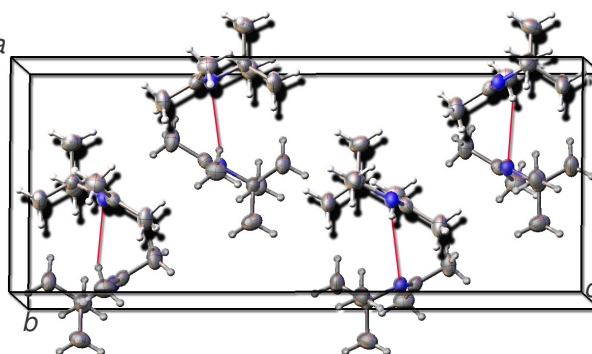


Abbildung 87: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des *N*-(1-methylethyliden)-2-methylpropan-2-amin.

Der synthetisierte Reinstoff kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* ($a = 9,045$, $b = 7,96$, $c = 22,16$ Å). Die Moleküle bilden eine C-H \cdots N Wasserstoffbrücke aus (siehe Abbildung 87). Über diese Brücke bilden die Moleküle Ketten parallel der \overline{ab} -Ebene. Der C-H \cdots N Kontakt weist mit einer Länge von 2,75 Å überraschende Charakteristika auf. Auf Grundlage der geringen Distanz kann von einer energetisch starken Wechselwirkung ausgegangen werden.

Um Unterschiede und Analogien mit den oberen Imin-Strukturen zu analysieren, müssten die Imine, die aus *n*-Aminen und Aceton synthetisiert wurden, als Reinsubstanz isoliert werden. Dies konnte bisher allerdings nicht bewerkstelligt werden. Ebenso ist es nicht möglich, eine Hydratstruktur vom *N*-(1-methylethyliden)-2-methylpropan-2-amin zu kristallisieren. Bei Zugabe von Wasser zersetzt sich die erhaltene Substanz unmittelbar und vollständig in Aceton und *tert*-Butylamin. Bei einer anschließenden Kristallisation konnte an

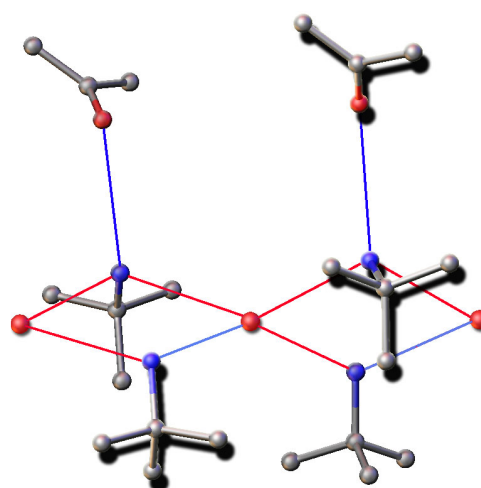


Abbildung 88: Ausschnitt aus dem Kristallgitter des *tert*-Butylamin -Aceton Co-Kristall Hydrat.

Stelle des Imin-Hydrats lediglich ein Aceton / *tert*-Butylamin / Wasser Co-Kristall Hydrat erhalten werden (siehe Abbildung 88).

⁶³ Die zur Kristallisation genutzte Substanz wurde in Amerika am Worcester Polytechnic Institute (WPI) unter der Leitung von V.R. Thalladi synthetisiert.

Das Co-Kristall Hydrat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ ($a = 17,24$, $b = 9,82$, $c = 9,67$ Å, $\beta = 94,0^\circ$). In diesem kristallinen Gitter sind die *tert*-Butylamin-Moleküle durch Wassermoleküle zu einer Kette verbrückt. An jedem zweiten *tert*-Butylamin-Molekül befinden sich, über weitere Wasserstoffbrücken verbrückt, Aceton-Moleküle. Die Kristallqualität war auch in diesem Fall nicht ausreichend, um eindeutige Positionen von Wasserstoffatomen, die für $N-H\cdots O$ und $O-H\cdots N$ Brücken genutzt werden, zu bestimmen. Zusätzlich bedingt der ungenügende Datensatz außergewöhnlich hohe anisotrope Versetzungsparameter. Die Abstände (D) zwischen dem Stickstoff- und dem Sauerstoffatom des Wassers betragen zwischen 2,9 und 3,3 Å. Es kann angenommen werden, dass der kürzeste Abstand durch eine energetisch starke $O-H\cdots N$ Wechselwirkung entsteht. Der Abstand (D) zwischen dem Stickstoff- und dem Sauerstoffatom des Sauerstoffatoms der Carbonylgruppe beträgt 3,3 Å.

Die Acetonmoleküle liegen in Ebenen parallel zur kristallographischen $\bar{b}c$ -Ebene. Innerhalb dieser Ebenen lassen sich verzerrte $O1$ und $O2$ Synthone erkennen (siehe Kapitel 3.1 und Abbildung 89).

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass die verzerrten Synthone wesentlich längere Distanzen zwischen den Molekülen ausbilden, als in den Reinstoffkristallen des Acetons (3,32 Å für das $O1$ -Synthon und 3,21 Å für das $O2$ -Synthon im thermodynamisch stabilen Kristall und 3,2 bis 3,9 Å für das $O3$ -Synthon im Hochdruckpolymorph).

Der geringe Packungskoeffizient von 60% zeigt weiter eine ungenügende Raumnutzung.

Neben der besprochenen Imin- und den im vorigen Kapitell diskutierten Imin-Hydrat-Strukturen konnten keine weiteren Reaktionsendprodukte von Aceton und primären *n*-Aminen erhalten werden.

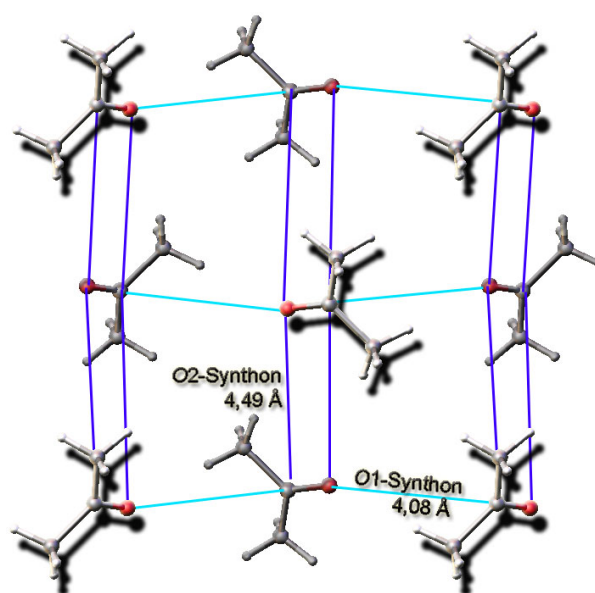


Abbildung 89: Schicht aus Aceton-Molekülen im Co-Kristall Hydrat parallel zur $\bar{b}c$ -Ebene (siehe Text).

8.3 Weitere Reaktionsprodukte

Die bisher diskutierten isolierten Halbaminale und Imine steigern das Interesse an Strukturen von weiteren Reaktionsprodukten der Amine mit Carbonylverbindungen. In Experimenten konnten allerdings keine weitere Reaktionsprodukte *in situ* von Aceton mit primären Monoaminen erhalten werden. Aus Mischungen von Aceton mit sekundären und tertiären Aminen sowie Mischungen mit Diaminen wurden jeweils nur Reinstoffkristalle der einzelnen Komponenten erhalten. In vereinzelt Fällen wurde lediglich eine amorphe Erstarrung der flüssigen Lösung festgestellt.

Da keine Co-Kristalle oder Reaktionsprodukte durch diese Variationen erhalten werden konnten, wurde anschließend die Carbonylverbindung ausgetauscht. Unter anderem sind Mischungen mit DMSO, Formaldehyd und verschiedenen cyclischen Ketonen und unterschiedlichen Aminen angesetzt worden. Zumeist kristallisierten jedoch auch hier lediglich amorphe Feststoffe oder Reinstoffe der Einzelkomponenten.

Ein Reaktionsprodukt konnte hingegen aus einer Mischung von Cyclohexanon und Ethyldiamin isoliert werden. Um die Struktur des erhaltenen Produkts analog der oberen diskutieren zu können, muss zunächst das Kristallgitter des Cyclohexanons betrachtet werden.

8.3.1 Cyclohexanon

Die Kristallstruktur von Cyclohexanon wird durch C-H \cdots O Wechselwirkungen dominiert (siehe Abbildung 90).

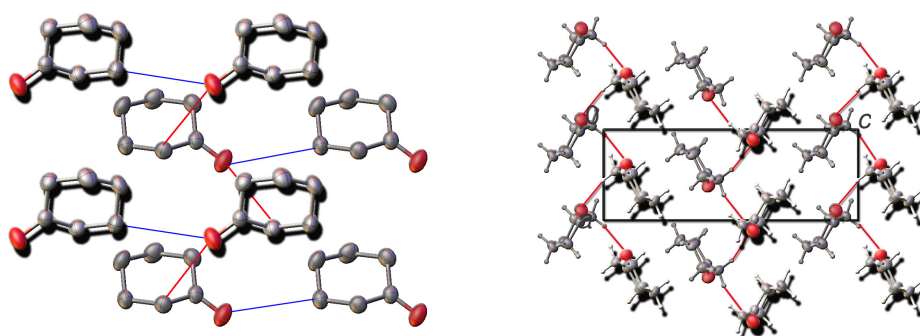


Abbildung 90: Ausschnitte aus der Kristallstruktur von Cyclohexanon in der Projektion auf \overline{ab} (links) und \overline{ac} (rechts).

Von jedem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe werden dabei zwei Interaktionen gebildet. Die beiden Wasserstoffbrücken-Donor-Funktionen der Carbonylgruppe sind somit gesättigt.

Die beiden unterschiedlichen Wechselwirkungen, ihre Abstände und ihr Winkel zueinander, sind in Abbildung 91 skizziert. Die C-O \cdots H Winkel überschreiten beide jeweils den idealen ermittelten Wert von 120°. Zusätzlich sind die Wasserstoffatome mit C-H \cdots O Winkeln von 135 und 145° für Wasserstoffbrücken klein (nicht in der Abbildung skizziert).

Eine Begründung hierfür ist die energetische Schwäche dieser Wechselwirkung. Diese zeigt sich auch in den C-H \cdots O Distanzen. Die gesammelten Daten dieser Wechselwirkungen passen mit den Definitionen schwacher Wasserstoffbrücken überein (siehe Kapitel 3). Durch zweidimensionale Verknüpfungen zwischen den Molekülen werden diese zu Ebenen, parallel zur kristallographischen \overline{ab} -Ebene, ausgerichtet (siehe Abbildung 90 rechts). Die schwachen Wechselwirkungen im Einkristall lassen Cyclohexanon zu einem potentiellen Co-Kristallisations-Partner werden.

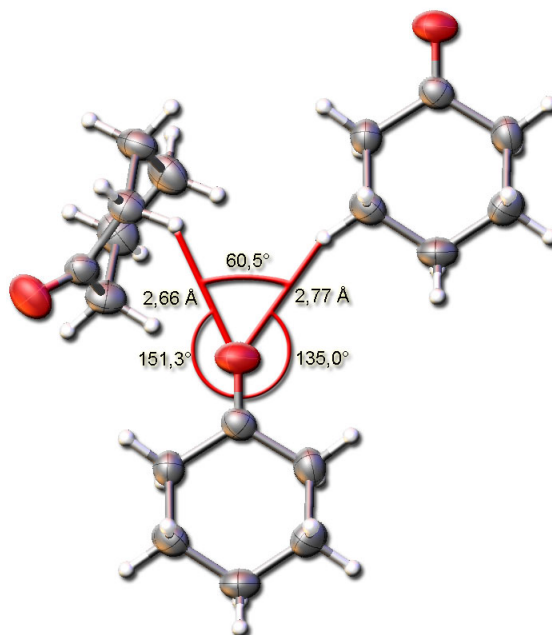


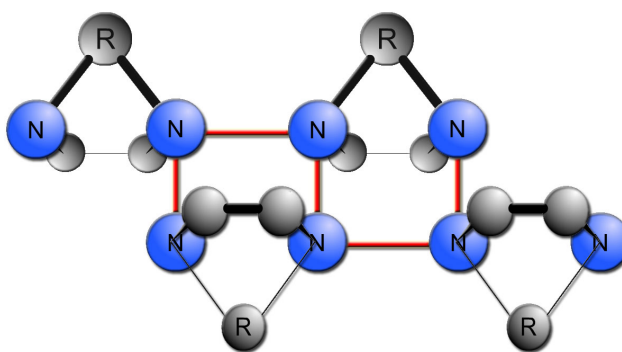
Abbildung 91: Winkel und Distanzen der beiden Interaktionen (ausgehend von der Carbonylgruppe) im Cyclohexanon.

8.3.2 Die Struktur von 1,4-Diazaspiro[4.4]nonan

Nach Zugabe von Aminen zu Cyclohexanon wurde in Versuchen meist eine starke Wärmeentwicklung, die auf eine chemische Reaktion hindeuten könnte, wahrgenommen. In Versuchen mit primären *n*-Aminen und einigen Isomeren dieser primären Mono-Amine, konnten jedoch keine Kristalle von Co-Kristallen oder deren Produkten erhalten werden.

In den durchgeführten Versuchen konnte lediglich ein Kristall des Reaktionsproduktes von Cyclohexanon und Ethyldiamin erhalten werden. Die *in situ* synthetisierte, isolierte und analysierte Substanz entspricht allerdings nicht der bisherigen Stoffklasse von Endprodukten, wie sie oben beschrieben wurden. Bei der Reaktion von Cyclohexanon und Ethyldiamin entsteht ein Cyclo-Aminal. Dabei reagieren beide Aminogruppen des Diamins mit der Carbonylgruppe.

1,4-Diazaspiro[4.4]nonan kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ ($a = 5,45$, $b = 11,53$, $c = 12,63$ Å) mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Die Aminalfunktion hat zwei Wasserstoffbrücken-Donor- und zwei Akzeptor-Funktionen (über die beiden sekundären Aminogruppen).



Diese Positionen können bei der Bildung einer Kette (siehe Skizze in Abbildung 92 zur Verdeutlichung)

Abbildung 92: Skizze einer möglichen Kettenbildung unter Berücksichtigung der Donor- und Akzeptor-Funktionalität der sekundären Aminogruppe.

gesättigt werden. Mit Dimer-Motiven lässt sich eine Absättigung aller Funktionalitäten nicht erreichen.

Die Struktur zeigt dieses Kettenmotiv parallel zur kristallographischen a -Achse. Die aliphatischen Reste richten sich dabei so aus, dass sie eine möglichst dichte Packung ergeben (siehe Abbildung 93).

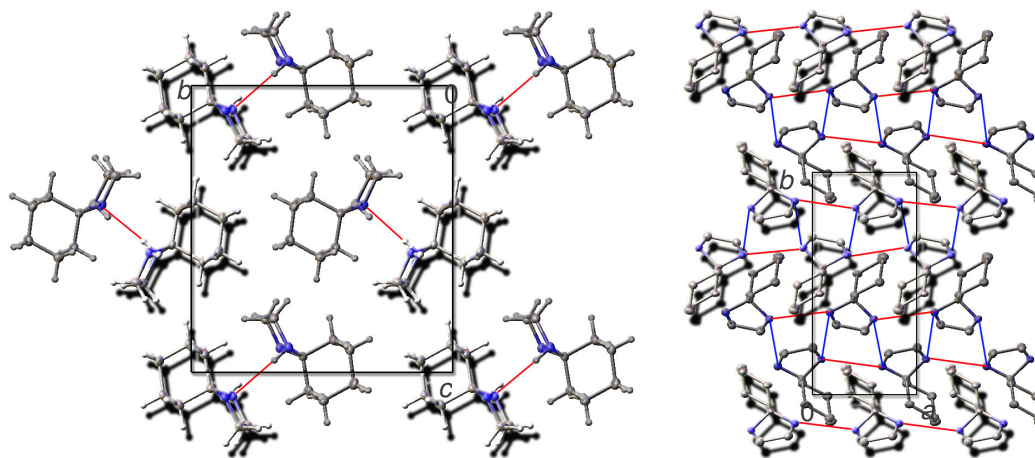


Abbildung 93: Ausschnitte aus der Kristallstruktur des Reaktionsproduktes aus Cyclohexanon und Ethyldiamin, in der Projektion auf \overline{bc} (links) und \overline{ab} (rechts).

Im Kristall ist das entstandene Wasser nicht eingeschlossen. In der Kapillare konnten zusätzlich keine Wasserkristalle nachgewiesen werden. Dies könnte darauf hinweisen, dass die Reaktion weniger stark von Wasser katalysiert wird als die oberen Reaktionen zur Bildung der Imine. Zusätzlich konnte kein Halbaminal als Zwischenprodukt der Reaktion isoliert werden.

Betrachtet man die Energien der einzelnen Edukte und des Produkts, so fällt auf, dass wiederum der Kristall des Produkts gegenüber den Strukturen der Edukte energetisch stabilisiert ist (siehe Diagramm 28).⁶⁴

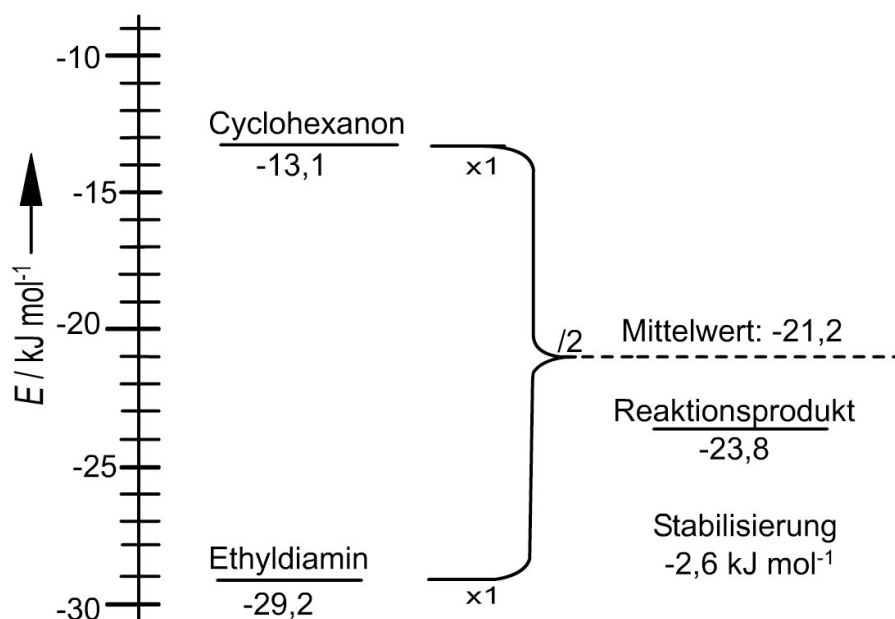


Diagramm 28: Vergleich der Gitterenergien der Kristalle der Edukte und des Produkts.

Die Energiedifferenz ist dabei groß genug, um als signifikant gewertet zu werden. Liegt bei der Reaktion ein Gleichgewicht vor, so wird bei einer Kristallisation somit das Produkt bevorzugt kristallisiert und kann damit aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Durch die Kristallisation ist es in diesem Fall somit möglich, auf das Reaktionsgleichgewicht Einfluss zu nehmen. Ein Co-Kristall der beiden Edukte zu erhalten, sollte nur möglich sein, wenn dieser gegenüber dem Cyclo-Aminal-Kristall energetisch stabilisiert wäre.

⁶⁴

Die Berechnungen erfolgten analog der in Kapitel 6 durchgeführten Berechnungen.

9 Zusammenfassung

Um einen Überblick zu erhalten und eine Grundlage zur Diskussion zu ermöglichen, soll hier zunächst eine Zusammenfassung aller vorigen Kapitel erfolgen.

Die Co-Kristallisation mit anschließender kristallographischer Strukturanalyse erfährt bei der Aufklärung und der Verwendung zwischenmolekularer Kräfte eine besondere Bedeutung, bedingt durch die Vielzahl an Informationen. Da Substanzen in der Regel jedoch als Reinstoff kristallisieren, sind kristalline Mehrstoffsysteme verhältnismäßig selten.

Für eine Planung von Co-Kristallen muss somit zunächst eine Vorauswahl bzw. Begrenzung auf erfolgversprechende Stoffgemische erfolgen. Eine Auswahl dieser Stoffgemische kann durch die Betrachtung dieser Gemische in anderen Aggregatzuständen erleichtert werden. Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in flüssiger Phase liefern dabei ein Indiz für einen möglichen Kontakt im Co-Kristall. Zusätzlich sollte im Idealfall der Co-Kristall, gegenüber den Kristallen der Einzelkomponenten, signifikant thermodynamisch stabilisiert sein. Für eine präzise Voraussage wäre dazu eine Gitterenergieberechnung von hypothetischen Co-Kristallen nötig. Eine genauere Einschätzung der Gitterenergien dieser Kristalle ist heute jedoch noch nicht möglich. Zur Planung von Co-Kristallen ist daher eine intuitiv chemische Annäherung wichtig.

Bei der Entwicklung dieser chemischen Intuition ist die Betrachtung einiger energetisch ausgeprägter und bisher gut erforschter Wechselwirkungen hilfreich. Fundiertes Grundlagenwissen über die intermolekularen Kontakte ermöglicht eine erleichterte Auswahl von Systemen.

Eine der bekanntesten Wechselwirkungen in diesem Zusammenhang ist die Wasserstoffbrücke. Durch den kovalenten Bindungsanteil und der damit verknüpften charakteristischen Beschaffenheit und Ausrichtung ermöglicht diese intermolekulare Wechselwirkung Vorhersagen von Wechselwirkungen in hypothetischen Kristallen.

Um die Co-Kristallisation zu realisieren, sollten die Wasserstoffbrücken stärker als andere potentielle Wechselwirkungen in den Einkomponenten-Kristallen sein. Eine Art der Wechselwirkung, welche diese Vorgaben erfüllt, ist der $\text{N-H}\cdots\text{O}$ Kontakt zwischen Amin- und Carbonylgruppen. Diese sollte in der Regel stärker als die Carbonyl-Carbonyl-Wechselwirkung und die $\text{N-H}\cdots\text{N}$ Brücke sein.

Eine Verbindung mit Carbonylfunktion, die zuvor mehrfach erfolgreich zur Co-Kristallisation eingesetzt wurde, ist Aceton. Dessen Polymorphie und bisher schon aufgeklärte Co-Kristall-Strukturen können als ein Zeichen für die vergleichsweise hohe Gitterenergie gewertet werden. Die bekannten analysierten Wechselwirkungen in flüssigen Lösungen des Acetons weisen auf die Stärke der heteromolekularen Wechselwirkung hin. Diese Eigenschaften machen Aceton zu einem idealen Stoff für die vorliegende Arbeit. Als Partner für eine Co-Kristallisation werden zunächst primäre Amine gewählt.

Für eine erste Einschätzung von sich bildenden Motiven ist eine Betrachtung der Wasserstoffbrücken Donor- und Akzeptor-Funktionalität praktikabel. Aus dieser Analyse lassen sich zum Teil erste semiempirische Synthone entwickeln. Ein Synthon für eine primäre Amino-Carbonylgruppen-Interaktion ist das $R_4^2(8)$ -Synthon, welches sich in energetischen Berechnungen als besonders stabil erweist.

Um Kontakte und Wechselwirkungen in den erhaltenen Co-Kristallen zu verstehen, ist eine Untersuchung der Reinkristallstrukturen und bisher bekannter Mehrkomponenten-Strukturen unumgänglich. Aceton zeigt in seinen zwei polymorphen Gittern alle bekannten Carbonyl-Carbonyl Interaktionen. Die bereits beschriebenen Clathrat-Hydrat-Struktur und die bisher bekannten Co-Kristalle sowie die zahlreichen Solvat-Strukturen zeigen die Vielseitigkeit des Acetons. Daraus kann wiederum abgeleitet werden, dass in diesem Fall die Gitterkräfte und zwischenmolekulare Wechselwirkung im Reinstoffkristall energetisch schwächer als die heteromolekularen Wechselwirkungen im Co-Kristall sind. Von einer favorisierten Co-Kristallbildung mit geeigneten Partnern sollte aus diesen Gründen ausgegangen werden.

Die primären *n*-Amine zeigen in ihren Strukturen für aliphatische Verbindungen typische, alternierende Eigenschaften. Die Kristallpackungen werden durch Wasserstoffbrücken zwischen den Aminogruppen dominiert. Wegen der zwei Donor- und lediglich einer Akzeptor-Funktion kann eine Absättigung aller potentiellen Brückenbildungspositionen jedoch nicht gewährleistet werden. Aus diesem Grund werden in einigen Strukturen zum freien Elektronenpaar des Stickstoffes (einzige Akzeptor-Funktion) zwei unterschiedlich lange Brücken aufgebaut. Aus dem Bestreben, alle aziden Protonen für Brückenbindungen zur Verfügung zu stellen, lassen sich die Strukturen der primären Amine gut herleiten.

Die hohe Analogie zwischen den Strukturen bietet die Voraussetzung um eine Erklärung der Alternanz zahlreicher physikalischer Eigenschaften wie z. B. der Schmelzpunkte zu entwickeln.

Sonderstellungen zu einem typischen Gittermotiv bilden dabei die kurzkettigen (C_n ; $n < 5$) *n*-Aminstrukturen. Bei den Isomeren der primären Amine überwiegen weniger überraschend N-H \cdots N-Kontakte. Diese können aus sterischen Gründen nicht immer vollständig ausgebildet werden. Dadurch erfolgt die Bildung einer Molekülkette meist über lediglich eine Donor-Funktion. Die für die Ausbildung von N-H \cdots N-Kontakten nicht zur Verfügung stehenden Protonen werden dabei im Idealfall zur Ausbildung andersartiger Wechselwirkungen genutzt. So bildet Anilin im Festkörper mit einem Proton eine N-H $\cdots\pi$ Brücke aus.

Ähnlich den Alkoholen können bei den Strukturen der Isomere der Amine auch helicale oder Ring-Motive beobachtet werden.

Die Ausbildung von verschiedensten Hydrat-Strukturen und die bisher bekannten Co-Kristalle zeigen das Potential der Substanzen für eine erfolgreiche Planung von kristallinen Mehrstoffsystemen.

Da neben den Reinstoffen auch in den Hydrat-Strukturen alternierende Eigenschaften nachgewiesen werden können, ist eine Untersuchung alternierender Charakteristika aliphatischer Verbindungen in Co-Kristallen ebenso von Interesse.

Bei den drei kristallisierten Co-Kristallen zwischen Iso-Aminen und Aceton konnte lediglich einmal ein erwartetes $R_4^2(8)$ Synthon nachgewiesen werden. Die Struktur des Co-Kristalls von *tert*-Butylamin und Aceton lässt sich hierbei besonders gut mit den Eigenschaften der vorhandenen funktionellen Gruppen erklären.

Zwei der drei erhaltenen Co-Kristalle weisen eine energetische Stabilisierung gegenüber dem Mittelwert der Summe der Gitterenergien der Einzelkomponenten auf. Die berechnete Sublimationsenergie des Co-Kristalls von *para*-Dianilin mit Aceton ist größer als der Mittelwert der beteiligten Sublimationsenergien, was scheinbar der Regel widerspricht. Die Abweichung ist allerdings zu gering, um im Rahmen der Fehlerbreite als signifikant angesehen zu werden. Gründe für die Abweichung können auf eine schlechte Kristallqualität oder andere Ungenauigkeiten der Berechnungsmethode zurückgeführt werden.

Amine können durch eine Addition mit Carbonylgruppen unter Bildung eines Halbaminals reagieren. Anschließend erfolgt unter Eliminierung von Wasser die Bildung eines Imins. Die Reaktion ist stark von der Art der eingesetzten Edukte (Nucleophilie der Amine, Elektrophilie der Carbonylgruppen) abhängig.

Die hier genutzten Amine und das Aceton machen keine basische oder acide Katalyse notwendig. Beide reagieren schon unter Normalbedingungen innerhalb weniger Stunden in einer Gleichgewichtsreaktion. Durch Zugabe von Wasser kann diese Reaktion erheblich katalysiert werden.

Sterische Hinderung inhibiert die Reaktion, und bei *tert*-Butylamin sind keinerlei Reaktion zu beobachten. Bei Experimenten wurde nachgewiesen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit, in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome innerhalb der längsten aliphatischen Kette, alterniert. Ausnahmen bilden wieder die kurzkettigen Amine. Bei Raumtemperatur lag die Konzentration an Halbaminal unterhalb den Nachweisgrenzen der genutzten spektroskopischen Verfahren. Erst bei 233 K konnte eine geringe Konzentration des Reaktionszwischenproduktes spektroskopisch belegt werden. Das Gleichgewicht der Reaktion liegt bei Raumtemperatur auf Seiten des Endproduktes.

Bei *in situ* Kristallisations-Experimenten konnten erstmals sowohl Zwischen- wie auch Endprodukte der Reaktion synthetisiert, isoliert und anschließend analysiert werden. Die Halbaminale kristallisieren dabei als Dimere und weisen Indizien für alternierende Feststoff-Eigenschaften in ihrem Kristallgitter auf. Die Imine wurden bei *in situ* Experimenten grundsätzlich als Tetra-Hydrate erhalten. In diesen Hydraten bilden sich zweidimensionale Wasser-Netzwerke, die das Gitter in hydrophile und hydrophobe Bereiche trennt. Alternierende Eigenschaften oder Besonderheiten bei den Imin-Tetrahydraten sind nicht nachzuweisen.

Das synthetisierte Endprodukt von *tert*-Butylamin und Aceton ist nur als Reinstoffkristall zu analysieren. Bei einer Mischung der Substanz mit Wasser erfolgt eine spontane Hydrolyse. Aus diesem Grund ist ein Vergleich mit den *in situ* kristallisierten Imin Hydraten unmöglich. Nach der Hydrolyse konnte allerdings ein Aceton-*tert*-Butylamin-Wasser Kristall gezüchtet und analysiert werden.

Ein weiteres Reaktionsprodukt zwischen Aminen und Carbonylverbindungen ist das Aminal, welches in der Reaktion von Cyclohexanon mit Ethyldiamin isoliert wurde.

10 Diskussion

Die in Kapitel 2.1 genannten Voraussetzungen für eine erfolgreiche Co-Kristallisation konnten im Laufe der Arbeit bestärkt werden. Um die Annahmen signifikant zu untermauern, sind die hier gemachten Beobachtungen jedoch noch nicht ausreichend. Die Annahme, dass Ähnlichkeiten der Wechselwirkungen in den Reinkristallen und Analyse von Wechselwirkungen in einem hypothetischen Co-Kristall die Erfolge zur Herstellung erleichtern, konnte erfolgreich bestätigt werden. In den meisten Fällen konnte auch eine energetische Stabilisierung des Co-Kristalls gegenüber den Kristallen der Einzelkomponenten nachgewiesen werden. Allerdings konnte nicht geklärt werden, ob die beobachteten Ausnahmen durch eine fehlerhafte Berechnungsgrundlage oder durch experimentelle Ungenauigkeiten erfolgten, die den Berechnungen zugrunde lagen.

Durch die durchgeführten Strukturanalysen ließen sich weiterhin viele Aussagen und Erklärungsansätze für die physikalischen und chemischen Eigenschaften der betrachteten Stoffklassen entwickeln. Zunächst gibt eine detaillierte Packungsanalyse der kristallinen Feststoffe Erklärungsansätze für alternierende Charakteristika von Aminen, deren Hydrate und ihren Reaktionsprodukten (wie die der Halbaminale). Es liegen überdies spektroskopische Indizien für eine alternierende Tendenz der Reaktionsgeschwindigkeiten, abhängig von der Anzahl der Kohlenstoffatome innerhalb der längsten aliphatischen Reihe, vor.

Nimmt man an, dass der kristalline Feststoff Motive aufweist, die auch in der flüssigen Phase vorhanden sind, so kann dieser Einblick auf eine Koordination von Edukten innerhalb der Flüssigkeit zueinander liefern.^[20] Sowohl das Amin, das Hydrat wie auch das Zwischenprodukt zeichnen sich hier allerdings durch einen erhöhten Volumenbedarf bei einer ungeraden Anzahl an Kohlenstoffatomen innerhalb der längsten aliphatischen Kette aus.

Ein Übergangszustand bei der Reaktion könnte somit ebenfalls alternierende Stabilitäten aufweisen. Dieses würde die Alternanz der Halbwertszeiten erklären.

Betrachtet man die Gitterenergien der Edukte und der daraus entstandenen Halbaminale (siehe Tabelle 12), sind die Halbaminale als Zwischenprodukt der Reaktion energetisch um bis zu $-33,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, gegenüber einem Mittelwert der Gitterenergien der Reinstoffkristalle der Einzelkomponenten, stabilisiert.

Tabelle 12: Gitterenergien von kristallisierten Edukten und Zwischenprodukten im Vergleich.

Name	$E_{\text{Gitter}} [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$
Aceton ^a	-28,82
<i>n</i> -Butylamin	-26,35
Mittelwerte (<i>n</i> -Butylamin und Aceton)	-27,59
Halbaminale (<i>n</i> -Butylamin und Aceton)	-59,64
<i>n</i> -Pentylamin	-24,09
Mittelwerte (<i>n</i> -Pentylamin und Aceton)	-26,45
Halbaminale (<i>n</i> -Pentylamin und Aceton)	-59,58
<i>n</i> -Hexylamin	-31,32
Mittelwerte (<i>n</i> -Hexylamin und Aceton)	-30,07
Halbaminale (<i>n</i> -Hexylamin und Aceton)	-54,67

^a Mittelwert des thermodynamisch stabilsten Polymorphs

Es ist anzunehmen, dass ein Co-Kristall der Edukte weniger stark stabilisiert wird, was durch die Tatsache unterstützt wird, dass kein Co-Kristall aus dem Reaktionsgemisch kristallisiert werden konnte. Ein weiteres Indiz hierfür sind die berechneten niedrigeren Gitterenergien der betrachteten Co-Kristalle gegenüber den Gitterenergien der Einzelkomponenten. Diese sind in den betrachteten Beispielen um bis zu $6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabilisiert. Im Vergleich zu Berechnungen der Energien verschiedener polymorpher Strukturen, die bis zu einer Energieabweichung von $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ differieren, zeigt sich die ähnlich große Stabilisierung.⁶⁵

Bei der Reaktion von *n*-Butylamin mit Aceton ist das Zwischenprodukt um $-32,05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber dem Mittelwert der Gitterenergien der beiden Edukte stabilisiert.

Die beiden anderen analysierten Zwischenprodukte (der Reaktionen von *n*-Pentyl- und *n*-Hexylamin mit Aceton) sind um $-33,13$ und $-24,60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabilisiert. Bedenkt man die Alternanz von Edukten und Zwischenprodukten, könnte dies auf einen alternierend geringer werdenden Trend bei der Stabilisierung hinweisen.

Auch durch Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch mit anschließender Kristallisation konnten keine Halbaminale-Hydrate isoliert werden.

Bei der *in situ* Kristallisation wurden die Imin-Hydrat Strukturen der Endprodukte, der längerkettigen Amine $((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}; n>6)$ bevorzugt gebildet. Eine Berechnung der Gitterenergien dieser Kristallstrukturen ist wegen der ungenügenden Bestimmung der Wasserstoffpositionen an den Wassermolekülen nicht möglich.⁶⁶

⁶⁵ Mündliche Mitteilung von C. Schauerte.

⁶⁶ Ein linearer Kontakt zweier Protonen bei geringem Abstand (kleiner der Summe der *van der Waals* Radien) ist repulsiv, eine lineare Wasserstoffbrücke mit gleicher Distanz hingegen anziehend. Berechnungen der Gitterenergien sind daher stark von den Positionen der Wasserstoffatome abhängig. Eine Gitteroptimierung unterliegt der Gefahr, falsche Energie-Minima anzustreben.

Die bevorzugte Bildung deutet an, dass die Gitterenergien gegenüber denen der Halbaminale, der Co-Kristalle und der Reinkomponenten-Strukturen der Edukte stabilisiert sind.

Das Bestreben der Imine, als Tetra-Hydrate zu kristallisieren, kann mit den Berechnungen über die Katalyse der Reaktion durch Wasser in Bezug gesetzt werden. In den Berechnungen^[131] von *N.E. Hall* und *B.J. Smith* (siehe Kapitel 7) wurde die Stabilisierung eines Übergangszustandes mit bis zu zwei Wassermolekülen durchgeführt. Eine ähnliche Anordnung von Wassermolekülen lässt sich im Imin-Tetrahydrat beobachten (siehe Abbildung 94).

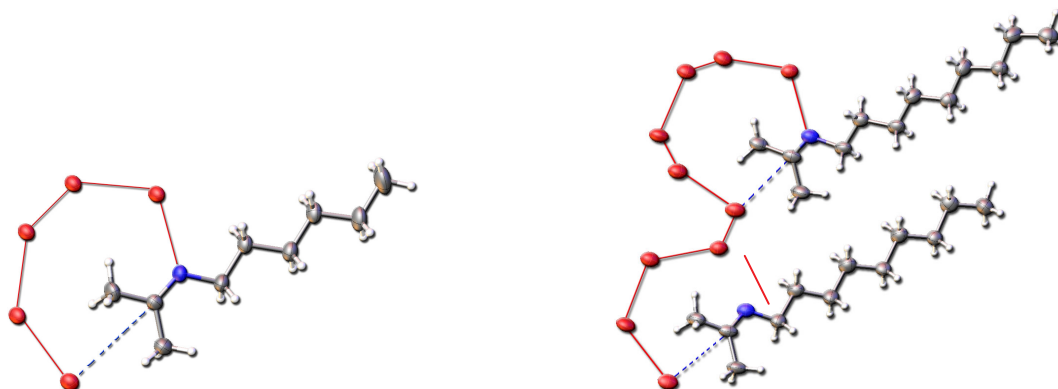


Abbildung 94: Wassermoleküle in der unmittelbaren Nähe der Imin- und der Isopropylgruppe in den Strukturen der Endprodukte von Hexyl- (links) und Nonylamin (rechts) mit Aceton.

Die Imingruppe und die Isopropylgruppe werden beim Reaktionsendprodukt von Aceton mit Hexyl- und Heptylamin von fünf (bei Nonylamin abwechselnd vier und sechs) Wassermolekülen, die über Brücken verbunden sind, umgeben.

Die Abbildung 94 impliziert einen Übergangszustand mit drei, vier bzw. fünf Wassermolekülen, in dem über Wasserstoffbrücken die OH-Gruppe mit der sekundären Aminogruppe verbrückt ist.

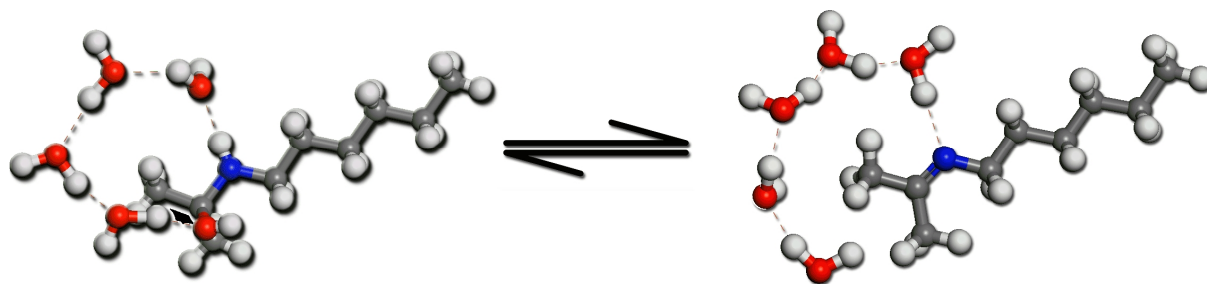


Abbildung 95: Möglicher Mechanismus der Reaktion von Halbaminall zu Imin mit vier Wassermolekülen.

Ein möglicher von Wasser katalysierter Mechanismus, der bei einer Reaktion des Zwischenproduktes von Hexylamin und Aceton zum Imin führt, ist in Abbildung 95 dargestellt. Die geringste Distanz zwischen dem Kohlenstoffatom der Isopropylgruppe, welches durch die Doppelbindung zum Stickstoffatom gebunden ist, und einem Sauerstoffatom eines Wassermoleküls, beträgt in den analysierten Imin-Gittern $D = 4,2$ bis $4,3$ Å.

Dass keine Hydrat-Strukturen der Halbaminale erhalten wurden, kann vielfache Gründe haben. Zunächst ist es möglich, dass die Kristalle von Hydraten keine Stabilisierung gegenüber den Reinstoffkristallen der Edukte oder Halbaminale aufweisen. Sie werden daher nicht gebildet. Ein weiterer Grund kann in einer fehlenden Katalyse durch Wasser liegen. Die Edukte würden hier, ohne vorher Komplexe mit Wasser zu bilden, direkt reagieren und das Zwischenprodukt bilden. Diese könnten unter Wasserabspaltung zum Endprodukt reagieren. Das gebildete Wasser würde anschließend zur Katalyse weiterer Kondensationen dienen.

Eine Aufklärung des detaillierten Mechanismus ist mit den zur Verfügung stehenden Mittel an dieser Stelle nicht möglich und war nicht Ziel der Arbeit. Die erhaltenen Hinweise zeigen jedoch ein wesentlich schärferes Bild der einzelnen Reaktionsschritte, als es bislang mit Hilfe z. B. der Spektroskopie oder der bekannten *ab initio* Berechnungen alleine möglich wäre.

Die Co-Kristallisation gibt in dem betrachteten Fall einen näheren Einblick in die Reaktion der Edukte.

Neben der Forschung auf dem Gebiet der intermolekularen Wechselwirkungen liefert die Co-Kristallisation daher auch Einblicke in Reaktionswege, Hypothesen zur Planung von kristallinen Feststoffen und den Aufschluss auf physikalische und chemische Eigenschaften von Stoffklassen und deren Gemische. Hier werden erweiterte Möglichkeiten der Einkristall-Diffraktometrie und ihren hohen und vielseitigen Nutzen aufgezeigt.

11 Ausblick

Für grundsätzliche Aussagen sind die bisherigen Ergebnisse in vielen Gebieten in ihrer Anzahl zu gering. Es lassen sich jedoch Annahmen formulieren, die durch die einzelnen Ergebnisse gestützt werden.

Um die in Kapitel 2 genannten Aussagen zur erfolgreichen Planung von Co-Kristallen zu bestätigen, müssen weitere umfassende Berechnungen durchgeführt werden. Parallel dazu müssen weitere Co-Kristallisations-Experimente mit andersartigen Stoffgemischen erfolgen. Erst durch eine hohe wiederholte Bestätigung lassen sich die Annahmen endgültig belegen.

Die Co-Kristallisation ist trotz ihres hohen informativen Gehalts noch nicht ausreichend etabliert und bietet viel Raum für weitergehende Forschungen die insbesondere in der Pharmazeutischen Industrie ein zunehmendes Interesse findet.

Untersuchungen auf dem Gebiet der alternierenden Schmelztemperaturen von aliphatischen Verbindungen sind bis heute zahlreich. Dass die Strukturen der Amine in dieser Hinsicht bisher noch nicht analysiert wurden, zeigt jedoch, dass immer noch unerforschte Bereiche im Gesamtbild verblieben sind. Ausführliche Beobachtungen von Hydraten und Co-Kristallen, im Hinblick auf eine mögliche Alternanz ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, sind überdies von besonderem Interesse. Die Klärung der folgenden Fragestellungen wäre hier von Nutzen:

- Lassen sich alternierende Eigenschaften von Stoffklassen auf deren Hydrate, Co-Kristalle und Reaktionsprodukte übertragen?
- Zeigen Reaktionsgeschwindigkeiten alternierende Charakteristika abhängig von der Anzahl der Kohlenstoffatome der eingesetzten aliphatischen Edukte, d. h. sind Übergangszustände durch Ausschnitte aus dem Kristallgitter zu beschreiben?
- Zeigen auch weitere, bisher nicht untersuchte chemische und physikalische Eigenschaften von Stoffklassen alternierende Trends?

Die Studie von Reaktionen mithilfe der *in situ* Kristallisation weist ein großes Potential auf. Die damit gesammelten Informationen könnten behilflich sein, Mechanismen aufzuklären und Wechselwirkungen innerhalb von Edukten, Zwischen- und Endprodukten zu verstehen.

Die hier gewonnenen Erkenntnisse beziehen sich bislang nur auf das Reaktionsgemisch von Aminen und Aceton. Eine Übertragung auf die Fülle von unterschiedlichen Reaktionen der Chemie wäre von großem Nutzen. Hierzu bieten sich insbesondere weitere, Wasser katalysierte, organo-chemische Gleichgewichtsreaktionen an. Mit Hilfe der Strukturanalyse von Hydrat-Kristallen könnten übergangszustandsnahe Teilstrukturen erhalten werden. Diese wären wiederum geeignet, wie in den betrachteten Beispielen, Aussagen über den Reaktionsmechanismus zu machen. Besonders Kondensationsreaktionen, wie die Ester-Reaktion mit Alkoholen und organischen Säuren, könnten damit näher untersucht werden. Die Co-Kristallisation ist, wie gezeigt, auch eine große Bereicherung zur Aufklärung von bisher unzureichend charakterisierten Reaktionen. So könnten Untersuchungen von bisher ungenügend klassifizierten Mechanismen sowohl bei der Optimierung wie auch bei der Entwicklung neuer Produkte helfen. Dies ist besonders für das in der Einleitung erwähnte Feld der „grünen-Chemie“ („*green chemistry*“) relevant. Hier werden Mechanismen gesucht, die mit möglichst wenigen und für Mensch und Umwelt möglichst unbedenklichen Nebenprodukten, Edukten und Produkten ablaufen. Feststoffreaktionen scheinen hierzu besonders geeignet.

Die hier vorgestellten Forschungsergebnisse zeigen eine Methode zur Aufklärung von Reaktionen und zur Klärung von chemischen und physikalischen Eigenschaften von Stoffklassen. Jedoch kann diese Arbeit nur einen Ausblick auf folgende Experimente und Ergebnisse liefern. Eine Übertragung der Methodik ist dabei wichtig und kann zum Aufschluss weitreichender Errungenschaften dienen.

12 Anhänge

12.1 Daten zu den Strukturen

Chloroform Aceton Co-Kristall

Eingesetzt: Dichlormethan : Aceton 1:1
 Formel: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{CHCl}_3$
 Code: ac1xsc0t
 Kristall: oligokristallin (Laserzucht)
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 168
 Zuchttemp. [K]: 163
 Messtemp. [K]: 153

Messung

1 Run φ (Scanweite 0,3°) mit 740 Frames,
 $\phi = 0^\circ$, $\chi = 0^\circ$, $d = 4,494$ cm
 θ Messung [°]: 2,23 - 28,27
 Vollständigkeit [%]: 89,0

Zelldaten

Raumgruppe: $C2/c$
 Z: 8
 θ Bereich [°]: 2,23 - 28,25
 Reflexe (Zellbest.): 2082
 Dichte [g cm^{-3}]: 1,426
 a [Å]: 15,673(2)
 b [Å]: 5,7823(8)
 c [Å]: 18,456(3)
 α [°]: 90
 β [°]: 98,886(3)
 γ [°]: 90
 Volumen [Å³]: 1652,5(4)

Datenreduktion

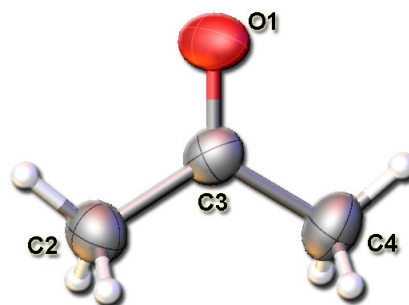
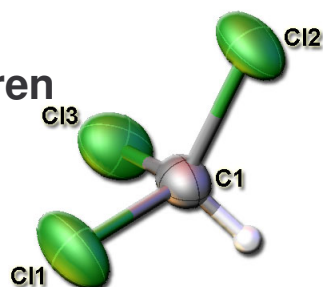
μ [cm^{-1}]: 1,025
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,0304 / 0,0122
 Transmission: 0,924025
 Reflexe (total): 3376
 Reflexe (unique): 2016
 R_{int} : 0,0125

Verfeinerung

Beob. Reflexe: 1829
 Restraints: 0
 Parameter: 75
 Goodness-of-fit: 1,068
 Gewichtung: 0,0462 / 2,7976
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0423 / 0,1098
 R_1 / wR_2 (alle): 0,0497 / 0,1166
 $\rho_{\text{min/max}}$ [e Å^{-3}]: -0,551 / 0,680

Kommentar

Die drei Wasserstoffatome des Acetons wurden berechnet, das Wasserstoffatom am Chloroform wurde aus der Fourierkarte entnommen. Kristallisiert wurde aus einer ca. 1 : 1 (Volumen) Mischung aus Aceton und Chloroform.



Atom	x	y	z	U(eq)
C1	0,38251(14)	0,2483(4)	0,57724(11)	0,0377(5)
H1	0,3322	0,2435	0,5978	0,042(6)
Cl1	0,36277(6)	0,10925(13)	0,49196(4)	0,0642(3)
Cl2	0,40964(5)	0,53925(13)	0,56698(3)	0,0559(2)
Cl3	0,46335(5)	0,10624(13)	0,63744(4)	0,0597(3)
O1	0,24388(12)	0,2366(4)	0,68154(9)	0,0567(5)
C2	0,11594(15)	0,1220(5)	0,72428(13)	0,0513(6)
C3	0,18878(13)	0,0898(4)	0,68149(10)	0,0395(5)
C4	0,18943(17)	-0,1284(5)	0,63847(13)	0,0487(6)

n-Propylamin

Eingesetzt: *n*-Propylamin
 Formel: C₃H₇N
 Code: 3amxsc0
 Kristall: oligokristallin (Lasierzucht)
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 183
 Zuchttemp. [K]: 180
 Messtemp. [K]: 173

Messung

1 Run ω (Scanweite 0,3°) mit 740 Frames,
 $\phi = 0^\circ$, $\chi = 0$, $d = 4,494$ cm
 θ Messung [°]: 1,74 - 31,10
 Vollständigkeit [%]: 64,5

Zelldaten

Raumgruppe: *Pbcn*
 Z : 8
 θ Bereich [°]: 3,41 - 28,65
 Reflexe (Zellbest.): 875
 Dichte [gcm⁻³]: 0,892
 a [Å]: 23,344(12)
 b [Å]: 6,310(3)
 c [Å]: 5,978(3)
 α [°]: 90
 β [°]: 90
 γ [°]: 90
 Volumen [Å³]: 880,5(8)

Datenreduktion

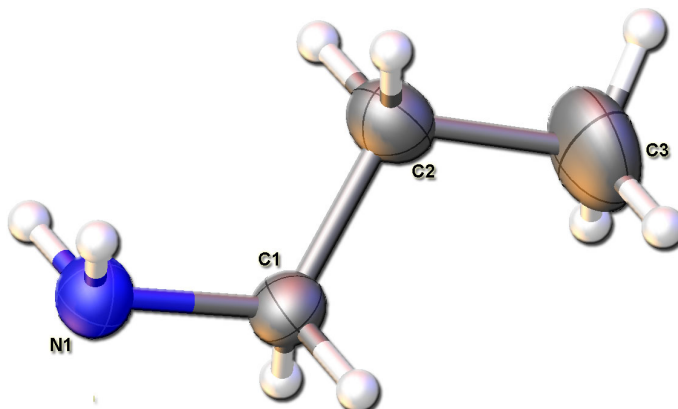
μ [cm⁻¹]: 0,054
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,0565 - 0,0311
 Transmission: 0,865606
 Reflexe (total): 4169
 Reflexe (unique): 916
 R_{int} : 0,0444

Verfeinerung

Daten: 916
 Restraints: 0
 Parameter: 46
 Goodness-of-fit: 1,060
 Gewichtung: 0,0945 / 0,0000
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0499 / 0,1358
 R_1 / wR_2 (alle): 0,0850 / 0,1623
 $\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ⁻³]: -0,121 / 0,278

Kommentar

Die Wasserstoffatome der Aminogruppe wurden aus der Fourierkarte entnommen und idealisiert verfeinert. Alle restlichen Wasserstoffatome wurden idealisiert berechnet.



Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,27529(4)	0,7946(3)	0,00434(19)	0,0363(6)
H1N1	0,275	0,9248	0,0233	0,041(6)
H2N1	0,2708	0,7758	-0,138	0,049(5)
C1	0,33150(5)	0,7126(3)	0,0668(2)	0,0323(6)
C2	0,38217(5)	0,8050(3)	-0,0619(3)	0,0422(6)
C3	0,43909(6)	0,7197(5)	0,0239(4)	0,0731(8)

n-Butylamin

Eingesetzt: *n*-Butylamin
 Formel: $C_4H_{11}N$
 Code: 4amxsc0
 Kristall: oligokristallin (Lasierzucht)
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 222
 Zuchttemp. [K]: 221
 Messtemp. [K]: 173

Messung

1 Run ω (Scanweite 0,3°) mit 740 Frames,
 $\phi = 0^\circ$, $\chi = 0$, $d = 4,494$ cm
 $\theta_{\text{Messung}} [^\circ]$: 3,05 - 31,37
 Vollständigkeit [%]: 57,6

Zelldaten

Raumgruppe: *Pbcn*
 Z : 8
 $\theta_{\text{Bereich}} [^\circ]$: 2,28 - 30,76
 Reflexe (Zellbest.): 1451
 Dichte [$g\ cm^{-1}$]: 0,939
 a [Å]: 26,749(10)
 b [Å]: 6,831(3)
 c [Å]: 5,664(2)
 $\alpha [^\circ]$: 90
 $\beta [^\circ]$: 90
 $\gamma [^\circ]$: 90
 Volumen [Å³]: 1034,9(7)

Datenreduktion

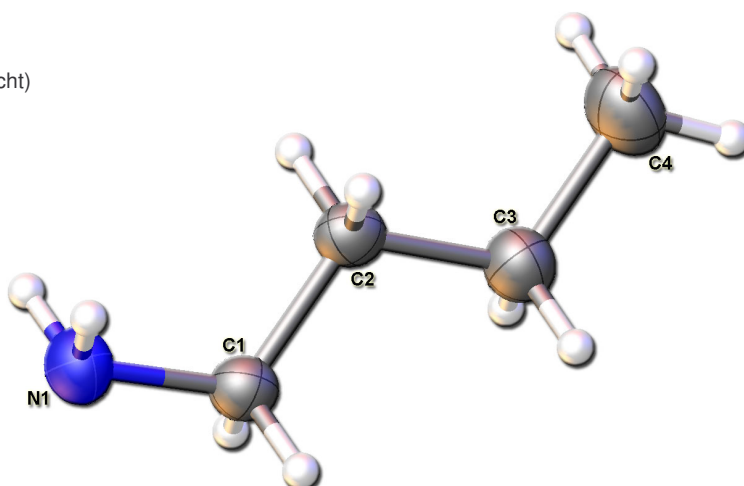
μ [cm^{-1}]: 0,056
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,0577 - 0,279
 Transmission: 0,633687
 Reflexe (total): 4561
 Reflexe (unique): 980
 R_{int} : 0,0327

Verfeinerung

Beob. Reflexe: 980
 Restraints: 0
 Parameter: 49
 Goodness-of-fit: 1,067
 Gewichtung: 0,0719 / 0,2473
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0496 / 0,1401
 R_1 / wR_2 (alle): 0,0642 / 0,1508
 $\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ⁻³]: -0,123 / 0,148

Kommentar

Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden berechnet, Wasserstoffatome der Aminogruppe wurde aus der Fourierkarte entnommen



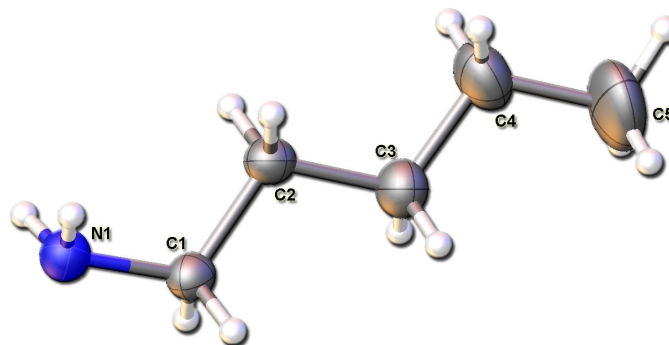
Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,27197(4)	0,19234(17)	0,3035(3)	0,0417(6)
H1N1	0,2746	0,0661	0,3223	0,056(5)
H2N1	0,2574	0,2142	0,1313	0,086(8)
C1	0,32189(5)	0,27932(17)	0,3203(4)	0,0344(6)
C2	0,36004(4)	0,20318(17)	0,1446(3)	0,0338(6)
C3	0,41096(5)	0,29866(19)	0,1687(4)	0,0427(6)
C4	0,44908(5)	0,2219(2)	-0,0061(5)	0,0544(8)

n-Pentylamin

Eingesetzt: *n*-Pentylamin
 Formel: C₅H₁₃N
 Code: 5amxscm
 Kristall: oligokristallin
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 218
 Zuchttemp. [K]: 183
 Messtemp. [K]: 173

Messung

1 Run ω (Scanweite 0,3°) mit 740 Frames,
 $\phi = 0^\circ$, $\chi = 0^\circ$, $d = 4,494$ cm
 θ Messung [°]: 2,42 - 31,42
 Vollständigkeit [%]: 65,2



Zelldaten

Raumgruppe: *Pbcn*
 Z: 8
 Volumen [Å³]: 1267,6(11)
 θ Bereich [°]: 2,42 - 27,55
 Reflexe (Zellbest.): 917
 Dichte [g cm⁻³]: 0,913
 a [Å]: 33,665(18)
 b [Å]: 6,536(3)
 c [Å]: 5,761(3)
 α [°]: 90
 β [°]: 90
 γ [°]: 90
 Volumen [Å³]: 1267,6(11)

Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,26789(4)	0,3020(3)	0,0753(4)	0,0365(6)
H1N	0,2699	0,4366	0,0914	0,049(7)
H2N	0,2614	0,2660	-0,0627	0,056(9)
C1	0,30679(5)	0,2156(3)	0,1345(4)	0,0317(6)
C2	0,34183(6)	0,2959(3)	-0,0077(4)	0,0335(6)
C3	0,38167(6)	0,2103(3)	0,0708(5)	0,0423(7)
C4	0,41698(7)	0,2935(4)	-0,0617(5)	0,0569(8)
C5	0,45684(8)	0,2191(4)	0,0297(6)	0,0900(11)

Datenreduktion

μ [cm⁻¹]: 0,054
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,0528 - 0,0337
 Transmission: 0,800308
 Reflexe: 5848
 Unabhängig: 1371
 R_{int} : 0,0844

Verfeinerung

Beob. Reflexe: 1371
 Restraints: 0
 Parameter: 58
 Goodness-of-fit: 0,951
 Gewichtung: 0,1295 / 0
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0669 / 0,1943
 R_1 / wR_2 (alle): 0,1306 / 0,2239
 $\rho_{\text{min/max}}$ [e Å⁻³]: -0,190 / 0,196

Kommentar

Wasserstoffatome der Methylgruppe berechnet, Wasserstoffatome der Aminogruppe aus der Fourier-Karte.

n-Hexylamin

Eingesetzt: *n*-Hexylamin
 Formel: C₆H₁₅N
 Code: 6amxsc0
 Kristall: oligokristallin (Lasierzucht)
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 251
 Zuchttemp. [K]: 247
 Messtemp. [K]: 173

Messung

1 Run ω (Scanweite 0,3°) mit 740 Frames,
 $\phi = 0^\circ$, $\chi = 0^\circ$, $d = 4,494$ cm
 θ Messung [°]: 2,28 - 31,47
 Vollständigkeit [%]: 69,8

Zelldaten

Raumgruppe: *Pca*2₁
 Z : 4
 θ Bereich [°]: 2,28 - 30,78
 Reflexe (Zellbest.): 1447
 Dichte [g cm⁻³]: 0,955
 a [Å]: 7,0072(11)
 b [Å]: 17,842(3)
 c [Å]: 5,6265(9)
 α [°]: 90
 β [°]: 90
 γ [°]: 90
 Volumen [Å³]: 703,43(19)

Datenreduktion

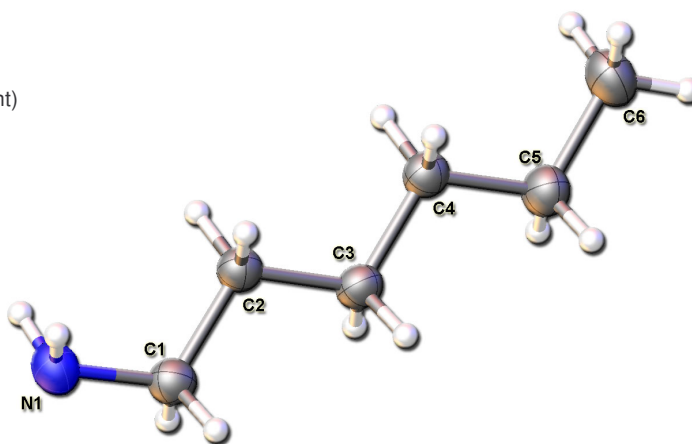
μ [cm⁻¹]: 0,056
 Abs-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,0387 - 0,0168
 Transmission: 0,757945
 Reflexe (total): 3306
 Reflexe (unique): 1443
 R_{int} : 0,0153

Verfeinerung

Beob. Reflexe: 1443
 Restraints: 0
 Parameter: 80
 Goodness-of-fit: 1,083
 Gewichtung: 0,0615 / 0,0071
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0323 / 0,0888
 R_1 / wR_2 (alle): 0,0429 / 0,0982
 Flackparameter: -2,3477 (esd 2,5607)
 $\rho_{\text{min/max}}$ [e Å⁻³]: -0,101 / 0,212

Kommentar

Wasserstoffatome wurden an Methylgruppen berechnet und an der Aminogruppe aus der Fourierkarte entnommen.



Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,94544(11)	0,53483(5)	0,6654(2)	0,0391(3)
H1N1	0,9618	0,512	0,8012	0,042(4)
H2N1	0,821	0,5393	0,6675	0,050(3)
C1	1,03047(12)	0,60992(5)	0,6721(3)	0,0339(4)
C2	0,95196(12)	0,66185(5)	0,8638(2)	0,0311(3)
C3	1,04042(12)	0,74011(5)	0,8604(2)	0,0323(4)
C4	0,95973(12)	0,79209(5)	1,0503(2)	0,0327(4)
C5	1,04730(14)	0,87034(5)	1,0477(3)	0,0396(4)
C6	0,96383(16)	0,92200(7)	1,2368(3)	0,0479(5)

n-Heptylamin

Eingesetzt: *n*-Heptylamin
 Formel: C₇H₁₇N
 Code: 7amxsc
 Kristall: oligokristallin
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 255
 Zuchttemp. [K]: 213
 Messtemp. [K]: 173

Messung

1 Run ω (Scanweite 5,0°) mit 403 Frames,
 $\phi = 5^\circ$, $\chi = 0$, $d = 4,99$ cm
 $\theta_{\text{Messung}} [^\circ]$: 0,97-29,92
 Vollständigkeit [%]: 0,687

Zelldaten

Raumgruppe: *P*2₁/*c*
 Z: 8
 $\theta_{\text{Bereich}} [^\circ]$: 0,95-59,84
 Reflexe (Zellbest.): 6393
 Dichte [g cm⁻³]: 0,936
 a [Å]: 5,5670(11)
 b [Å]: 42(4)
 c [Å]: 7(4)
 $\alpha [^\circ]$: 90
 $\beta [^\circ]$: 90.000(12)
 $\gamma [^\circ]$: 90
 Volumen [Å³]: 1635(943)

Datenreduktion

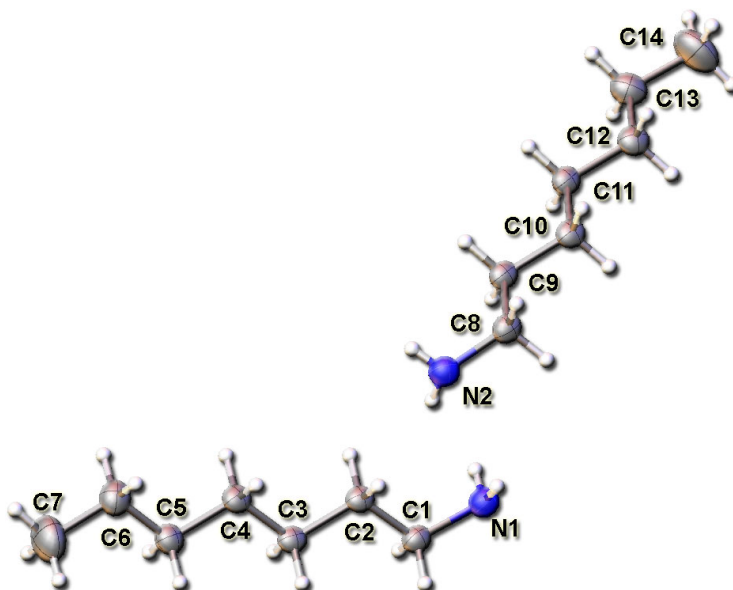
μ [cm⁻¹]: 0,054
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,0628 - 0,0508
 Reflexe (total): 368284
 Reflexe (unique): 27438
 R_{int} : 0,0558

Verfeinerung

Daten: 3255
 Restraints: 0
 Parameter: 152
 Goodness-of-fit: 1,023
 Gewichtung: 0,1122 / 0,0071
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0633 / 0,1632
 R_1 / wR_2 (alle): 0,1406 / 0,2150
 $\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ⁻³]: -0,278 / 0,408

Kommentar

Wasserstoffatome wurden an Methylgruppen
 berechnet und an der Aminogruppe aus der
 Fourierkarte entnommen.



Atom	x	y	z	U(eq)
N1	-0,0968(3)	0,23490(4)	0,2620(2)	0,0401(5)
H1N1	0,0223	0,2419	0,2789	0,030(6)
H2N1	-0,1051	0,2303	0,1143	0,107(9)
C1	-0,0841(3)	0,20295(4)	0,3503(2)	0,0327(5)
C2	0,1107(3)	0,18094(4)	0,2719(2)	0,0298(5)
C3	0,1129(3)	0,14782(4)	0,3610(2)	0,0306(5)
C4	0,3070(3)	0,12608(4)	0,2786(2)	0,0320(5)
C5	0,3077(3)	0,09250(4)	0,3612(3)	0,0356(5)
C6	0,5005(4)	0,07110(4)	0,2748(3)	0,0451(6)
C7	0,4966(5)	0,03726(5)	0,3536(3)	0,0736(8)
N2	0,4041(3)	0,26564(4)	0,3715(2)	0,0398(5)
C8	0,4180(3)	0,29743(4)	0,2852(2)	0,0345(5)
C9	0,6118(3)	0,31930(4)	0,3637(2)	0,0308(5)
C10	0,6135(3)	0,35257(4)	0,2771(2)	0,0318(5)
C11	0,8082(3)	0,37432(4)	0,3603(2)	0,0322(5)
C12	0,8079(3)	0,40802(4)	0,2807(2)	0,0370(5)
C13	1,0004(4)	0,42943(5)	0,3677(3)	0,0455(6)
C14	0,9939(5)	0,46351(5)	0,2956(3)	0,0743(8)

n-Octylamin

Eingesetzt: Octylamin
 Formel: $C_8H_{19}N$
 Code: 8amxsc
 Kristall: oligokristallin
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 273
 Zuchttemp. [K]: 267
 Messtemp. [K]: 173

Messung

1 Run ω (Scanweite 5,0°) mit 403 Frames,
 $\phi = 5^\circ$, $\chi = 0$, $d = 4,99$ cm
 θ Messung [°]: 2,74 - 33,79
 Vollständigkeit [%]: 78,9

Zelldaten

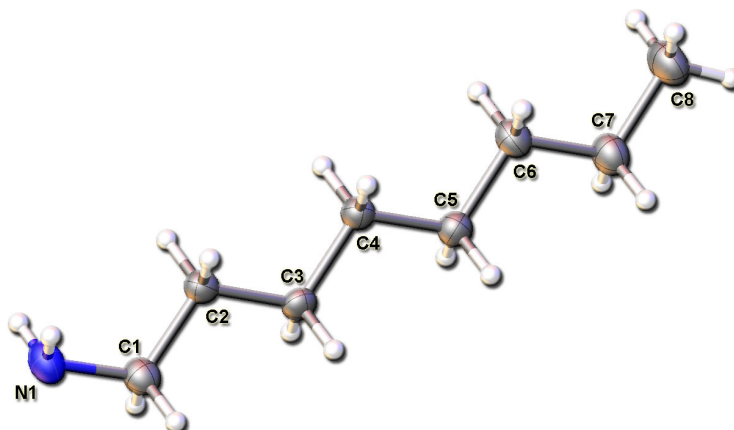
Raumgruppe: $Pca2_1$
 Z : 4
 θ Bereich [°]: 2,74 - 31,52
 Reflexe (Zellbest.): 4327
 Dichte [g cm⁻³]: 0,973
 a [Å]: 7,062(2)
 b [Å]: 22,336(8)
 c [Å]: 5,591(2)
 α [°]: 90
 β [°]: 90
 γ [°]: 90
 Volumen [Å³]: 881,9(5)

Datenreduktion

μ [cm⁻¹]: 0,056
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,0718 / 0,0307
 Reflexe (total): 4618
 Reflexe (unique): 2325
 R_{int} : 0,0378

Verfeinerung

Daten: 2325
 Restraints: 1
 Parameter: 85
 Goodness-of-fit: 0,998
 Gewichtung: 0,0963 / 0,00
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0492 / 0,1254
 R_1 / wR_2 (alle): 0,0938 / 0,1487
 Flackparameter: -2,8619 (esd 3,9524)
 $\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ⁻³]: -0,147 / 0,292



Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,9462(2)	0,97171(5)	0,9978(3)	0,0357(4)
H1N	0,8316	0,9679	10,162	0,031(6)
H2N	0,9646	0,9923	0,8496	0,047(7)
C1	1,0311(2)	0,91197(6)	0,9847(3)	0,0307(4)
C2	0,9521(3)	0,87156(6)	0,7907(3)	0,0265(4)
C3	1,0406(2)	0,80911(6)	0,7875(3)	0,0263(4)
C4	0,9583(2)	0,76868(7)	0,5932(3)	0,0266(4)
C5	1,0430(2)	0,70589(7)	0,5910(3)	0,0284(4)
C6	0,9600(3)	0,66553(6)	0,3977(3)	0,0301(4)
C7	1,0457(3)	0,60317(7)	0,3952(3)	0,0361(4)
C8	0,9613(3)	0,56290(7)	0,2027(4)	0,0450(5)

Kommentar

Die Wasserstoffatome der Aminogruppe wurden aus der Fourierkarte entnommen und idealisiert verfeinert. Alle restlichen Wasserstoffatome wurden idealisiert berechnet.

n-Nonylamin

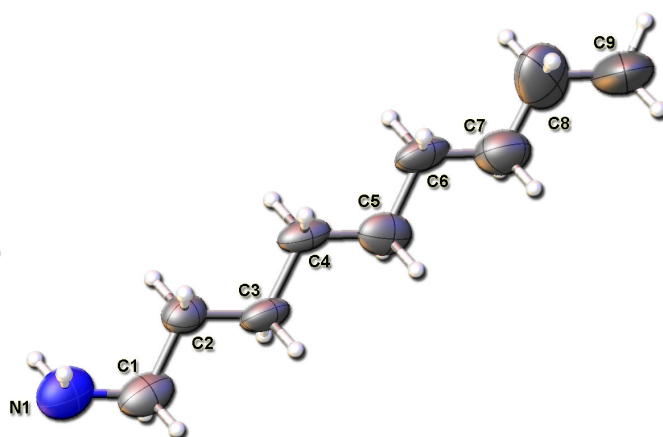
Eingesetzt: *n*-Nonylamin
 Formel: $C_9H_{19}N$
 Code: 9amxsc
 Kristall: oligokristallin
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 272
 Zuchttemp. [K]: 260
 Messtemp. [K]: 173

Messung
 Messungen berechnet mit Cosmo (APEX 2 Vers.1.0)
 7 Runs in Omega
 θ Messung [°]: 0,79-23,66
 Vollständigkeit [%]: 0,946

Zelldaten
 Raumgruppe: *Pbcn*
 Z: 8
 θ Bereich [°]: 2,38-22,97
 Reflexe (Zellbest.): 3066
 Dichte [g cm⁻³]: 0,969
 a [Å]: 51,37(3)
 b [Å]: 7,054(3)
 c [Å]: 5,422(3)
 α [°]: 90
 β [°]: 90
 γ [°]: 90
 Volumen [Å³]: 1964,4(16)

Datenreduktion
 μ [cm⁻¹]: 0,055
 Abs-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,4439 / 0,1534
 Reflexe (total): 38928
 Reflexe (unique): 1448
 R_{int} : 0,9903

Verfeinerung
 Daten: 1448
 Restraints: 0
 Parameter: 93
 Goodness-of-fit: 1,210
 Gewichtung: 1,000 / 0,000
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,3708 / 0,7562
 R_1 / wR_2 (alle): 0,4657 / 0,8991
 $\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ⁻³]: -0,677 / 1,110



Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,2394(4)	0,296(3)	0,593(7)	0,096(10)
H1N	0,2378	0,4300	0,6179	0,144
H2N	0,2479	0,2721	0,4381	0,144
C1	0,2125(5)	0,211(3)	0,594(7)	0,079(9)
C2	0,1950(4)	0,292(3)	0,385(5)	0,064(8)
C3	0,1679(4)	0,210(3)	0,388(6)	0,068(8)
C4	0,1501(4)	0,289(3)	0,182(5)	0,063(8)
C5	0,1226(5)	0,211(3)	0,180(6)	0,077(9)
C6	0,1053(6)	0,292(3)	-0,024(6)	0,079(10)
C7	0,0777(6)	0,217(4)	-0,025(8)	0,103(13)
C8	0,0603(7)	0,290(4)	-0,225(10)	0,138(15)
C9	0,0308(10)	0,225(5)	-0,210(14)	0,22(3)

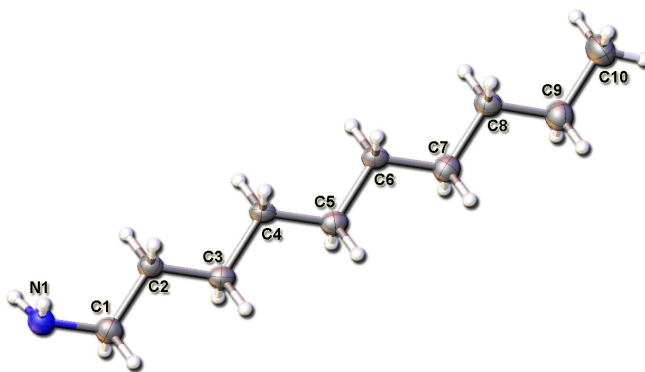
Kommentar

Die Wasserstoffatome der Aminogruppe wurden aus der Fourierkarte entnommen und idealisiert verfeinert. Alle restlichen Wasserstoffatome wurden idealisiert berechnet.

n-Decylamin

Eingesetzt: *n*-Decylamin
 Formel: $C_{10}H_{23}N$
 Code: 10amxsc
 Kristall: oligokristallin
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 290
 Zuchttemp. [K]: 268
 Messtemp. [K]: 173

Messung
 Messungen berechnet mit Cosmo (APEX 2 Vers.1.0)
 7 Runs in Omega
 θ Messung [°]: 1,52 - 35,71
 Vollständigkeit [%]: 68,9



Zelldaten

Raumgruppe: $Pca2_1$
 Z: 4
 θ Bereich [°]: 2,27 – 30,02
 Reflexe (Zellbest.): 5776
 Dichte [g cm⁻³]: 0,981
 a [Å]: 7,1020(5)
 b [Å]: 26,8813(18)
 c [Å]: 5,5804(4)
 α [°]: 90
 β [°]: 90
 γ [°]: 90
 Volumen [Å³]: 1065,36(13)

Datenreduktion

μ [cm⁻¹]: 0,056
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,0959 - 0,0673
 Reflexe (total): 23344
 Reflexe (unique): 3082
 R_{int} : 0,0775

Verfeinerung

Daten: 3082
 Restraints: 1
 Parameter: 110
 Goodness-of-fit: 1,014
 Gewichtung: 0,1052 / 0,1122
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0604 / 0,1619
 R_1 / wR_2 (alle): 0,1400 / 0,2174
 Flackparameter: -0,5854 (esd 5,8747)
 $\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ⁻³]: -0,268 / 0,250

Kommentar

Die Wasserstoffatome der Aminogruppe wurden aus der Fourierkarte entnommen und idealisiert verfeinert. Alle restlichen Wasserstoffatome wurden idealisiert berechnet.

Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,5535(3)	0,52374(7)	0,4261(6)	0,0353(6)
H1N	0,664(3)	0,5261(9)	0,409(6)	0,049(8)
H2N	0,520(5)	0,5051(14)	0,560(7)	0,061(11)
C1	0,4692(3)	0,57339(8)	0,4391(6)	0,0317(7)
C2	0,5468(3)	0,60669(8)	0,6357(5)	0,0269(7)
C3	0,4602(3)	0,65860(8)	0,6426(5)	0,0276(7)
C4	0,5411(3)	0,69165(8)	0,8394(4)	0,0256(7)
C5	0,4587(3)	0,74394(8)	0,8443(5)	0,0282(7)
C6	0,5406(3)	0,77692(8)	1,0409(4)	0,0259(7)
C7	0,4587(3)	0,82922(8)	1,0447(5)	0,0312(8)
C8	0,5399(3)	0,86243(8)	1,2401(5)	0,0297(7)
C9	0,4552(3)	0,91438(8)	1,2416(6)	0,0379(8)
C10	0,5383(3)	0,94765(9)	1,4389(9)	0,0479(9)

tert-Butylamin

Eingesetzt: *tert*-Butylamin
 Formel: C₄H₁₁N
 Code: tbaxscm
 Kristall: oligokristallin (Laserzucht)
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 203
 Zuchttemp. [K]: 193
 Messtemp. [K]: 133

Messung

1 Run ω (Scanweite 0,3°) mit 740 Frames,
 $\phi = 0^\circ$, $\chi = 0$, $d = 4,497$ cm
 $\theta_{\text{Messung}} [^\circ]$: 1,48 - 28,27
 Vollständigkeit [%]: 84

Zelldaten

Raumgruppe: *P2₁/c*
 Z : 12
 $\theta_{\text{Bereich}} [^\circ]$: 2,50 - 22,48
 Reflexe (Zellbest.): 1685
 Dichte [g cm⁻³]: 0,860
 a [Å]: 6,0942(15)
 b [Å]: 10,079(3)
 c [Å]: 27,605(8)
 $\alpha [^\circ]$: 90
 $\beta [^\circ]$: 92,431(6)
 $\gamma [^\circ]$: 90
 Volumen [Å³]: 1694,1(8)

Datenreduktion

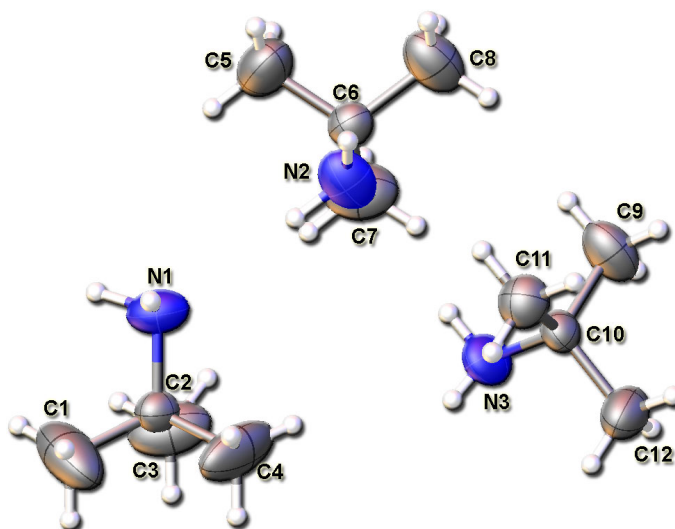
μ [cm⁻¹]: 0,051
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,029 / 0,020
 Transmission: 0,838987
 Reflexe (total): 6860
 Reflexe (unique): 3512
 R_{int} : 0,0297

Verfeinerung

Daten: 3512
 Restraints: 0
 Parameter: 136
 Goodness-of-fit: 1,007
 Gewichtung: 0,0806 / 0,4669
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0606 / 0,1640
 R_1 / wR_2 (alle): 0,1250 / 0,2007
 $\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ⁻³]: -0,170 / 0,222

Kommentar

Die Wasserstoffatome der Methylgruppen des *tert*-Butylamins wurde in idealisierter Geometrie mit 1,2 bzw. 1,5-fachem isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten Uij des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert. Die Wasserstoffatome der Aminogruppen wurden aus der Fourierkarte entnommen.



Atom	x	y	z	U(eq)
N1	-0,0640(4)	0,46428(18)	0,40494(8)	0,0655(7)
H2N1	-0,1661	0,4607	0,4340	0,079
H1N1	-0,1447	0,4513	0,3821	0,079
C1	-0,1868(6)	0,6962(3)	0,40786(17)	0,1218(16)
C2	0,0045(4)	0,60336(19)	0,40660(7)	0,0439(6)
C3	0,1537(6)	0,6254(3)	0,45080(11)	0,0948(12)
C4	0,1289(7)	0,6282(4)	0,36242(11)	0,1129(15)
N2	0,2622(4)	0,2114(2)	0,37519(7)	0,0702(7)
H1N2	0,1835	0,2844	0,3867	0,084
H2N2	0,1798	0,1570	0,3509	0,135(14)
C5	0,1500(5)	0,0887(3)	0,44795(13)	0,0908(10)
C6	0,3363(4)	0,1357(2)	0,41799(8)	0,0461(6)
C7	0,4810(6)	0,2265(3)	0,44883(12)	0,0906(11)
C8	0,4683(6)	0,0177(3)	0,40155(11)	0,0830(9)
N3	0,5895(4)	0,40992(19)	0,31139(7)	0,0618(6)
H1N3	0,5151	0,4777	0,3058	0,074
H2N3	0,5004	0,3600	0,3282	0,074
C9	0,7643(5)	0,2135(3)	0,28240(10)	0,0745(9)
C10	0,6536(4)	0,34215(19)	0,26720(7)	0,0425(5)
C11	0,4584(4)	0,3123(3)	0,23315(9)	0,0621(7)
C12	0,8131(5)	0,4315(3)	0,24179(11)	0,0715(8)

Isopropanol

Eingesetzt: 2-Propanol
 Formel: C_3H_8O
 Code: aipxsc0t
 Kristall: oligokristallin (Laserzucht)
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 172
 Zuchttemp. [K]: 174
 Messtemp. [K]: 153

Messung

1 Run ω (Scanweite 0,3°) mit 740 Frames,
 $\phi = 0^\circ$, $\chi = 0^\circ$, $d = 4,494$ cm
 θ Messung [°]: 2,07 - 28,30
 Vollständigkeit [%]: 69,5

Zelldaten

Raumgruppe: $P2_1/c$
 Z : 12
 θ Bereich [°]: 2,84 - 26,36
 Reflexe (Zellbest.): 1931
 Dichte [g cm⁻³]: 0,946
 a [Å]: 6,5540(12)
 b [Å]: 13,484(3)
 c [Å]: 14,538(3)
 α [°]: 90
 β [°]: 99,785(4)
 γ [°]: 90
 Volumen [Å³]: 1266,1(5)

Datenreduktion

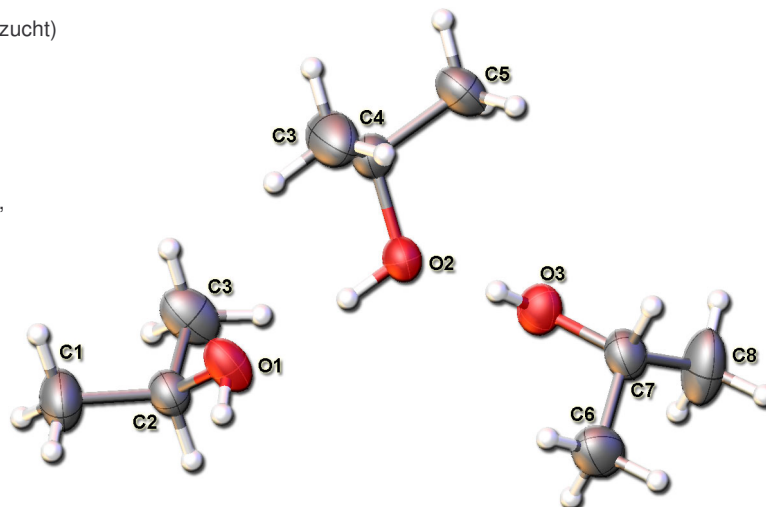
μ [cm⁻¹]: 0,068
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,0258 - 0,0150
 Transmission: 0,866653
 Reflexe (total): 5132
 Reflexe (unique): 2184
 R_{int} : 0,0191

Verfeinerung

Beob. Reflexe: 2185
 Restraints: 0
 Parameter: 121
 Goodness-of-fit: 1,025
 Gewichtung: 0,0536 / 0,1282
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0379 / 0,0964
 R_1 / wR_2 (alle): 0,0603 / 0,1101
 $\rho_{\text{min/max}}$ [e Å⁻³]: -0,143 / 0,112

Kommentar

Wasserstoffe der Methylgruppe berechnet; Wasserstoffatome an den Alkoholgruppen aus der Fourierkarte entnommen. Der gemessene Kristall wurde aus einer ca. 1:1 Mischung von Aceton und Isopropanol erhalten (Isopropanolkristalle können weiter aus Isopropanol (rein) wie auch aus weiteren Gemischen von Isopropanol erhalten werden).



Atom	x	y	z	U(eq)
O1	-0,0920(2)	0,75442(9)	0,52839(6)	0,0498(4)
H1O	-0,206(4)	0,7856(13)	0,5022(13)	0,076(6)
C1	-0,2279(3)	0,74473(13)	0,67198(12)	0,0661(6)
C2	-0,0554(3)	0,78127(10)	0,62540(9)	0,0412(4)
C3	0,1515(3)	0,73885(13)	0,66700(10)	0,0614(6)
O2	0,21786(19)	0,72060(7)	0,42888(7)	0,0422(3)
H2O	0,112(4)	0,7364(13)	0,4583(13)	0,077(6)
C4	0,0631(3)	0,56114(13)	0,38606(14)	0,0696(6)
C5	0,2515(3)	0,61544(10)	0,43591(9)	0,0435(4)
C6	0,4427(3)	0,59280(12)	0,39608(11)	0,0568(5)
O3	0,5510(2)	0,84655(8)	0,44841(7)	0,0471(3)
H3O	0,450(4)	0,8056(15)	0,4426(13)	0,078(7)
C7	0,3574(3)	0,96877(12)	0,34881(10)	0,0593(5)
C8	0,5435(3)	0,90343(10)	0,36411(9)	0,0451(4)
C9	0,7438(3)	0,96030(16)	0,37427(13)	0,0764(6)

2-Propylamin

Eingesetzt: 2-Propylamin
 Formel: C_3H_9N
 Code: ipaxsc40
 Kristall: oligokristallin
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 174
 Zuchttemp.: 173
 Messtemp.: 153

Messung

1 Run ω (Scanweite 0,3°) mit 740 Frames,
 $\phi = 0^\circ$, $\chi = 0$, $d = 4,494$ cm
 $\theta_{\text{Messung}} [^\circ]$: 2,07 - 28,31
 Vollständigkeit [%]: 38,87

Zelldaten

Raumgruppe: $P2_1/c$
 Z : 8
 $\theta_{\text{Bereich}} [^\circ]$: 2,46 - 28,25
 Reflexe (Zellbest.): 897
 Dichte [$g\ cm^{-3}$]: 0,866
 a [Å]: 10,248(3)
 b [Å]: 5,3383(15)
 c [Å]: 17,296(5)
 $\alpha [^\circ]$: 90
 $\beta [^\circ]$: 106,705(5)
 $\gamma [^\circ]$: 90
 Volumen [Å³]: 906.3(4)

Datenreduktion

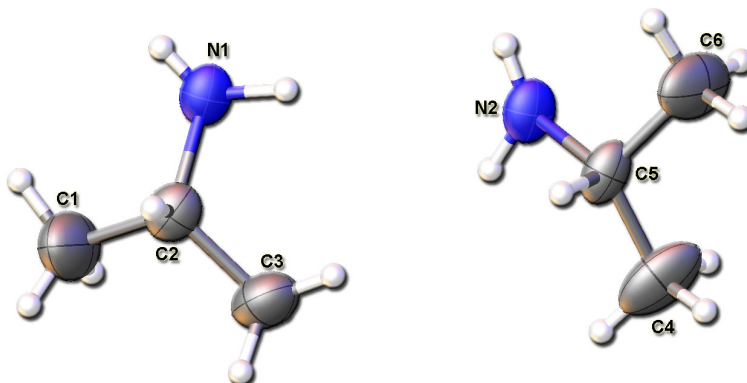
μ [cm^{-1}]: 0,053
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,0267 - 0,0155
 Transmission: 0,849617
 Reflexe (total): 1835
 Reflexe (unique): 877
 R_{int} : 0,0170

Verfeinerung

Beob. Reflexe: 877
 Restraints: 0
 Parameter: 77
 Goodness-of-fit: 1,034
 Gewichtung: 0,0611 / 0,1657
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0399 / 0,1069
 R_1 / wR_2 (alle): 0,0502 / 0,1160
 $\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ⁻³]: -0,131 / 0,024

Kommentar

Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden berechnet. Wasserstoffatome an den Aminogruppen aus der Fourierkarte.



Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,65666(16)	-0,014(5)	0,06507(11)	0,0429(18)
H1N1	0,5697	0,0467	0,0738	0,054(6)
H3N1	0,6675	-0,1247	0,0404	0,042(10)
C1	0,8966(2)	0,031(5)	0,13440(17)	0,083(4)
C2	0,7558(2)	0,035(6)	0,14528(12)	0,046(4)
C3	0,7334(3)	0,2802(9)	0,18328(14)	0,0660(11)
N2	0,37756(17)	0,484(5)	0,04518(12)	0,043(2)
H1N2	0,3526	0,3609	0,0160	0,078(14)
H3N2	0,4628	0,5461	0,0630	0,048(6)
C4	0,3552(3)	0,7977(9)	0,15083(14)	0,0725(10)
C5	0,32207(19)	0,545(5)	0,11451(12)	0,041(5)
C6	0,16981(18)	0,505(3)	0,08412(15)	0,0754(11)

1,1,3,3-Tetramethylbutylamin

Eingesetzt: *tert*-Octylamin
 Formel: $C_8H_{19}N$
 Code: toaxsc
 Kristall: oligokristallin
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 193
 Zuchttemp. [K]: 192
 Messtemp. [K]: 153

Messung
 Messungen berechnet mit Cosmo (APEX 2 Vers.1.0)
 8 Runs in Omega
 θ Messung [°]: 1,38 - 20,93
 Vollständigkeit [%]: 98,1

Zelldaten

Raumgruppe: *Pbca*
 Z: 32
 θ Bereich [°]: 2,37 - 20,31
 Reflexe (Zellbest.): 7173
 Dichte [g cm⁻³]: 0,923
 a [Å]: 20,4909(11)
 b [Å]: 12,3071(6)
 c [Å]: 29,5136(14)
 α [°]: 90
 β [°]: 90
 γ [°]: 90
 Volumen [Å³]: 7442,8(6)

Datenreduktion

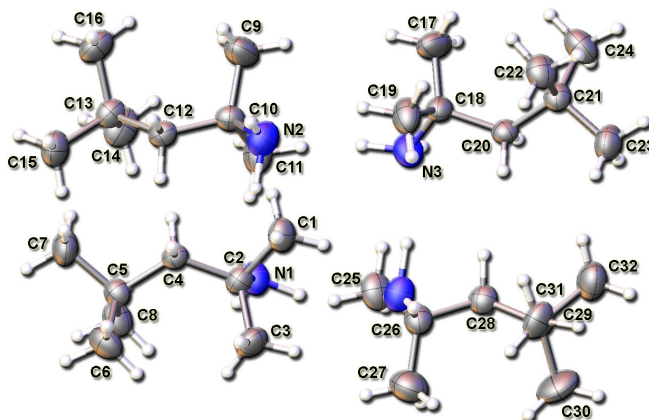
μ [cm⁻¹]: 0,053
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,0494 / 0,0383
 Reflexe (total): 136251
 Reflexe (unique): 3884
 R_{int} : 0,0604

Verfeinerung

Daten: 3884
 Restraints: 0
 Parameter: 334
 Goodness-of-fit: 1,072
 Gewichtung: 0,0598 / 4,6831
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0482 / 0,1222
 R_1 / wR_2 (alle): 0,0663 / 0,1392
 $\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ⁻³]: -0,134 / 0,311

Kommentar

Die Wasserstoffatome der Aminogruppe wurden aus der Fourierkarte entnommen und idealisiert verfeinert. Alle restlichen Wasserstoffatome wurden idealisiert berechnet.



Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,54534(11)	0,12774(18)	0,17914(7)	0,0491(6)
H1N1	0,5233	0,1698	0,1922	0,040(9)
H2N1	0,5312	0,1542	0,1457	0,182(19)
C1	0,56712(14)	-0,0566(2)	0,15940(8)	0,0506(7)
C2	0,52655(12)	0,0153(2)	0,19098(8)	0,0381(6)
C3	0,45452(13)	-0,0052(3)	0,18107(9)	0,0584(8)
C4	0,54743(11)	-0,01268(19)	0,23967(7)	0,0349(6)
C5	0,51272(12)	0,02910(19)	0,28269(8)	0,0397(7)
C6	0,44758(13)	-0,0299(2)	0,29070(10)	0,0572(8)
C7	0,55772(15)	0,0021(3)	0,32244(8)	0,0607(8)
C8	0,50114(15)	0,1515(2)	0,28238(9)	0,0547(8)
N2	0,70207(12)	0,1330(2)	0,17477(7)	0,0536(6)
H1N2	0,7125	0,0813	0,1842	0,035(9)
H2N2	0,6470	0,1389	0,1797	0,20(2)
C9	0,80915(13)	0,2062(3)	0,19202(10)	0,0710(9)
C10	0,73653(12)	0,2194(2)	0,20003(8)	0,0397(7)
C11	0,71210(15)	0,3243(2)	0,17877(9)	0,0590(8)
C12	0,71650(11)	0,20979(19)	0,25043(8)	0,0374(6)
C13	0,74792(13)	0,2732(2)	0,29009(8)	0,0419(7)
C14	0,75052(16)	0,3957(2)	0,28211(10)	0,0637(9)
C15	0,70450(14)	0,2516(3)	0,33147(9)	0,0612(8)
C16	0,81649(13)	0,2317(3)	0,30154(10)	0,0625(8)
N3	0,68980(11)	0,1252(2)	0,06536(8)	0,0541(6)
H1N3	0,7016	0,1775	0,0549	0,038(9)
H2N3	0,6961	0,1352	0,1001	0,26(3)
C17	0,79667(13)	0,0488(3)	0,04700(10)	0,0670(9)
C18	0,72354(12)	0,0349(2)	0,04230(8)	0,0395(7)
C19	0,70101(15)	-0,0665(2)	0,06704(9)	0,0587(8)
C20	0,69969(12)	0,03681(19)	-0,00742(7)	0,0371(6)
C21	0,72927(12)	-0,0311(2)	-0,04643(8)	0,0408(7)
C22	0,74027(15)	-0,1497(2)	-0,03436(9)	0,0557(8)
C23	0,67988(15)	-0,0261(2)	-0,08546(9)	0,0611(8)
C24	0,79340(14)	0,0180(2)	-0,06354(10)	0,0606(8)
N4	0,53499(13)	0,16155(19)	0,07045(7)	0,0505(6)
H1N4	0,5147	0,1257	0,0594	0,030(9)
H2N4	0,5882	0,1409	0,0656	0,19(2)
C25	0,56403(15)	0,3439(2)	0,08797(9)	0,0590(8)
C26	0,52321(13)	0,2747(2)	0,05601(8)	0,0460(7)
C27	0,45255(15)	0,3024(3)	0,06236(11)	0,0761(10)
C28	0,54997(12)	0,2977(2)	0,00755(8)	0,0438(7)
C29	0,51792(12)	0,2545(2)	-0,03602(8)	0,0442(7)
C30	0,45680(16)	0,3156(3)	-0,04977(12)	0,0810(11)
C31	0,50376(15)	0,1326(2)	-0,03430(9)	0,0579(8)
C32	0,56834(15)	0,2716(3)	-0,07415(9)	0,0712(9)

tert-Butylamin Monohydrat

Eingesetzt: *tert*-Butylamin : Wasser 1:1
 Formel: $C_4H_{11}N + H_2O$
 Code: tbwxs20
 Kristall: oligokristallin (Lasierzucht)
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 190
 Zuchttemp. [K]: 188
 Messtemp. [K]: 173

Messung

1 Run ω (Scanweite 0,3°) mit 740 Frames,
 $\phi = 0^\circ$, $\chi = 0$, $d = 4,494 \text{ cm}$
 $\theta_{\text{Messung}} [^\circ]$: 2,03 - 28,38
 Vollständigkeit [%]: 92,0

Zelldaten

Raumgruppe: *Abm2*
 Z : 4
 $\theta_{\text{Bereich}} [^\circ]$: 3,84 - 22,89
 Reflexe (Zellbest.): 332
 Dichte [g cm^{-3}]: 0,975
 $a [\text{\AA}]$: 10,038(5)
 $b [\text{\AA}]$: 10,607(6)
 $c [\text{\AA}]$: 5,829(3)
 $\alpha [^\circ]$: 90
 $\beta [^\circ]$: 90
 $\gamma [^\circ]$: 90
 Volumen [\AA^3]: 620,7(6)

Datenreduktion

$\mu [\text{cm}^{-1}]$: 0,068
 Abs.-Korrektur: nicht durchgeführt

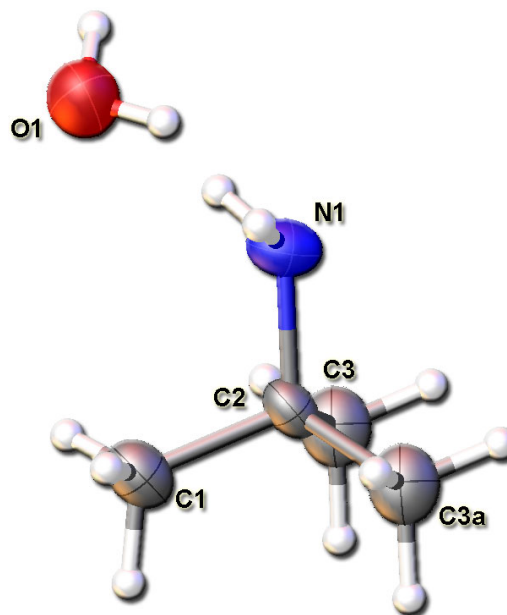
Reflexe (total): 2577
 Reflexe (unique): 693
 R_{int} : 0,0278

Verfeinerung

Daten: 693
 Restraints: 1
 Parameter: 41
 Goodness-of-fit: 1,198
 Gewichtung: 0,0810 / 0,00
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0558 / 0,1199
 R_1 / wR_2 (alle): 0,0928 / 0,1358
 Flackparameter: -0,4232 (esd 4,5184)
 $\rho_{\text{min/max}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$: -0,137 / 0,282

Kommentar

Alle Wasserstoffatome wurden aus der Fourierkarte entnommen.



Atom	x	y	z	U(eq)
O1	10.000	10.000	0.0117(6)	0.0692(10)
H1O	0.9682	0.9312	-0.0691	0.40(7)
N1	0.8707(3)	0.7500	-0.1095(5)	0.0411(8)
H1N	0.9237	0.8194	-0.0724	0.132(16)
C1	0.7472(3)	0.7500	0.2472(6)	0.0424(10)
C2	0.7342(3)	0.7500	-0.0102(6)	0.0311(8)
C3	0.6604(2)	0.8671(2)	-0.0897(4)	0.0454(8)

tert-Butylamin 0,25 Hydrat

Eingesetzt: *tert*-Butylamin : Wasser 1 : 0,25
 Formel: C₄H₁₁N + 0,25 H₂O
 Code:
 Kristall: oligokristallin (Laserzucht)
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]:
 Zuchttemp. [K]: 190
 Messtemp. [K]: 173

Messung

1 Run ω (Scanweite 0,3°) mit 740 Frames,
 $\phi = 0^\circ$, $\chi = 0$, $d = 4,494 \text{ cm}$
 $\theta_{\text{Messung}} [^\circ]$: 1,77 – 20,23
 Vollständigkeit [%]: 84,2

Zelldaten

Raumgruppe: *Pbca*
 Z: 8
 $\theta_{\text{Bereich}} [^\circ]$: 2,42 – 17,84
 Reflexe (Zellbest.): 4222
 Dichte [g cm⁻³]: 0,884
 $a [\text{\AA}]$: 23,0330(16)
 $b [\text{\AA}]$: 16,8084(12)
 $c [\text{\AA}]$: 12,0574(9)
 $\alpha [^\circ]$: 90
 $\beta [^\circ]$: 90
 $\gamma [^\circ]$: 290,00
 Volumen [Å³]: 4667,0(6)

Datenreduktion

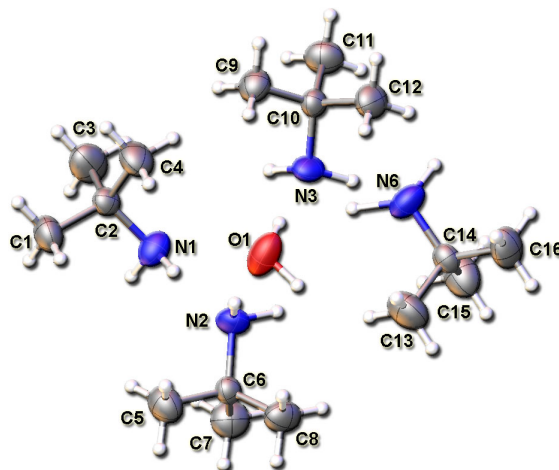
$\mu [\text{cm}^{-1}]$: 0,055
 Abs-Korrektur: empirisch
 $R_{\text{merge}} (\text{vor/nach})$: 0,0860 - 0,00436
 Reflexe (total): 33676
 Reflexe (unique): 1899
 R_{int} : 0,0891

Verfeinerung

Daten: 1899
 Restraints: 2
 Parameter: 255
 Goodness-of-fit: 0,990
 Gewichtung: 0,0103 / 7,2608
 $R_1 / wR_2 (\text{beob.})$: 0,0522 / 0,0868
 $R_1 / wR_2 (\text{alle})$: 0,1029 / 0,1059
 $\rho_{\text{min/max}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$: -0,124 / 0,118

Kommentar

Die Wasserstoffatome der Methylgruppen des *tert*-Butylamins wurde in idealisierter Geometrie mit 1,2 bzw. 1,5-fachem isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten Uij des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert. Die Wasserstoffatome der Aminogruppen wurden aus der Fourierkarte entnommen.



Atom	x	y	z	U(eq)
O	0,86720(18)	0,7474(2)	0,8736(3)	0,0775(11)
H1O	0,888(3)	0,796(3)	0,901(7)	0,25(4)
H2O	0,842(2)	0,758(4)	0,808(4)	0,20(3)
N1	0,91511(17)	0,6062(2)	0,4713(4)	0,0559(12)
H1N1	0,9489(15)	0,584(3)	0,416(3)	0,11(2)
H2N1	0,926(3)	0,636(3)	0,549(3)	0,17(3)
C1	0,91294(19)	0,4727(3)	0,5533(4)	0,0603(16)
C2	0,8784(2)	0,5364(3)	0,4931(4)	0,0389(12)
C3	0,8556(2)	0,5042(3)	0,3845(5)	0,0771(18)
C4	0,82846(19)	0,5644(3)	0,5650(4)	0,0655(17)
N2	0,95091(16)	0,7219(2)	0,6697(4)	0,0548(12)
H1N2	0,939(2)	0,7739(18)	0,622(4)	0,11(2)
H2N2	0,928(2)	0,721(3)	0,749(2)	0,14(3)
C5	1,0308(2)	0,6587(3)	0,7626(4)	0,0652(17)
C6	1,01253(18)	0,7325(3)	0,6986(4)	0,0366(12)
C7	1,04779(19)	0,7405(3)	0,5934(4)	0,0635(15)
C8	1,0211(2)	0,8061(3)	0,7706(4)	0,0598(16)
N3	0,82744(17)	0,9079(2)	0,4792(3)	0,0643(13)
H1N3	0,795	0,9329	0,418	0,13(2)
H2N3	0,8465	0,842	0,446	0,32(5)
C9	0,7249(2)	0,6953(3)	0,7541(4)	0,0525(16)
C10	0,73589(18)	0,7718(3)	0,6915(4)	0,0374(13)
C11	0,70147(18)	0,7727(3)	0,5835(4)	0,0621(16)
C12	0,7182(2)	0,8428(3)	0,7626(4)	0,0580(16)
N4	0,79870(15)	0,7798(2)	0,6697(3)	0,0490(12)
H1N4	0,806(3)	0,837(2)	0,628(5)	0,20(3)
H2N4	0,8116(16)	0,7323(17)	0,614(3)	0,068(15)
C13	0,9206(2)	0,9346(3)	0,5572(4)	0,0801(18)
C14	0,8721(2)	0,9695(3)	0,4882(4)	0,0383(12)
C15	0,8950(2)	0,9915(3)	0,3734(4)	0,0741(18)
C16	0,8472(2)	1,0419(3)	0,5447(4)	0,0691(17)

tert-Butylamin und Aceton

Eingesetzt: *tert*-Butylamin : Aceton 3:1
 Formel: $3 \cdot (\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}) + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
 Code: buaxsc0
 Kristall: oligokristallin (Lasierzucht)
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 168
 Zuchttemp. [K]: 163
 Messtemp. [K]: 133

Messung

1 Run ω (Scanweite 0,3°) mit 740 Frames,
 $\phi = 0^\circ$, $\chi = 0^\circ$, $d = 4,490 \text{ cm}$
 $\theta_{\text{Messung}} [^\circ]$: 2,00 - 28,23
 Vollständigkeit [%]: 66,1

Zelldaten

Raumgruppe: $P\bar{1}$
 Z: 2
 $\theta_{\text{Bereich}} [^\circ]$: 2,48 - 20,60
 Reflexe: 549
 Dichte [g cm^{-3}]: 0.909
 $a [\text{\AA}]$: 9,600(9)
 $b [\text{\AA}]$: 11,072(9)
 $c [\text{\AA}]$: 11,621(10)
 $\alpha [^\circ]$: 98,97(2)
 $\beta [^\circ]$: 112,073(17)
 $\gamma [^\circ]$: 110,33(2)
 Volumen [\AA^3]: 1013,4(15)

Datenreduktion

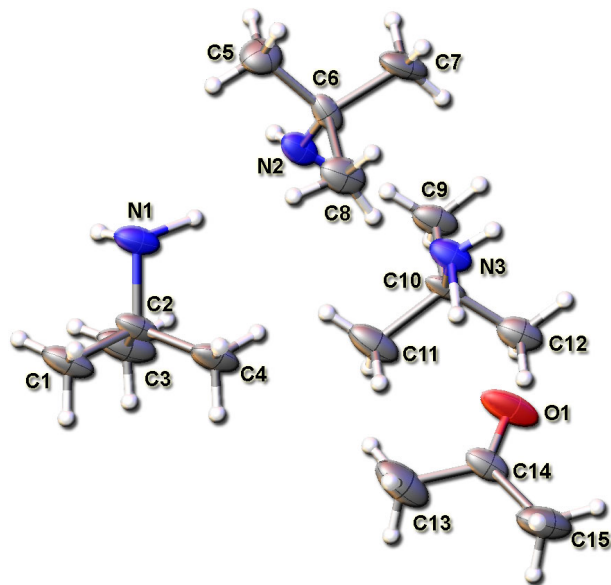
$\mu [\text{cm}^{-1}]$: 0.057
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,039 / 0,025
 Transmission: 0,187169
 Reflexe (total): 4068
 Reflexe (unique): 3311
 R_{int} : 0,0815

Verfeinerung

Beob. Reflexe: 3311
 Restraints: 0
 Parameter: 179
 Goodness-of-fit: 1,008
 Gewichtung: 0,2000 / 0,0000
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,1203 / 0,3310
 R_1 / wR_2 (alle): 0,2231 / 0,3733
 $\rho_{\text{min/max}} [\text{e \AA}^{-3}]$: -0,368 / 0,485

Kommentar

Die Wasserstoffatome der Methylgruppen des *tert*-Butylamins und des Acetons wurde in idealisierter Geometrie mit 1,2 bzw. 1,5-fachem isotropen Versetzungsparameter des äquivalenten Uij des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert. Eine schlechte Kristallqualität bedingt den hohen R-Wert (und die Notwendigkeit des OMIT einiger Reflexe). Insgesamt ist die Qualität der Verfeinerung jedoch ausreichend zur Packungsanalyse.



Atom	x	y	z	U(eq)
N1	-0.6343(6)	0.3053(5)	-0.3377(5)	0.0448(17)
H2N1	-0.6467	0.2422	-0.4032	0.05(2)
H1N1	-0.5374	0.4088	-0.3473	0.11(3)
C1	-0.6164(8)	0.1470(7)	-0.2164(6)	0.048(2)
C2	-0.5130(8)	0.2737(7)	-0.2376(5)	0.0368(19)
C3	-0.3964(9)	0.2453(8)	-0.2831(7)	0.060(2)
C4	-0.4166(8)	0.3955(6)	-0.1143(5)	0.049(2)
N2	-0.4747(6)	0.6103(5)	-0.3583(5)	0.0374(15)
H2N2	-0.4835	0.5718	-0.4215	0.024(16)
H1N2	-0.3545	0.6764	-0.3050	0.06(2)
C5	-0.7582(7)	0.5828(7)	-0.4362(6)	0.056(2)
C6	-0.5731(7)	0.6729(6)	-0.3318(5)	0.0325(16)
C7	-0.5196(9)	0.8180(7)	-0.3377(6)	0.053(2)
C8	-0.5531(8)	0.6799(7)	-0.1971(6)	0.0453(18)
N3	-0.0983(6)	0.8250(5)	-0.1353(5)	0.0385(15)
H2N3	-0.0889	0.9060	-0.1242	0.038(18)
H1N3	-0.0712	0.8161	-0.0253	0.17(4)
C9	0.0134(8)	0.8052(6)	-0.2891(5)	0.0423(18)
C10	0.0355(7)	0.8011(6)	-0.1540(5)	0.0305(16)
C11	0.0126(8)	0.6600(6)	-0.1432(7)	0.0510(19)
C12	0.2072(7)	0.9091(6)	-0.0499(6)	0.0455(19)
O1	0.0270(7)	0.8747(5)	0.1795(5)	0.0594(17)
C13	-0.0740(10)	0.6681(7)	0.2198(8)	0.071(3)
C14	0.0232(8)	0.8178(7)	0.2571(6)	0.0367(19)
C15	0.1161(10)	0.8945(7)	0.4028(6)	0.069(2)

Anilin Aceton Co-Kristall

Eingesetzt: Anilin : Aceton 1:2
 Formel: $C_6H_7N + 2 \cdot C_3H_6O$
 Code: anaxsc2m
 Kristall: oligokristallin (Lasierzucht)
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 187
 Zuchttemp. [K]: 180
 Messtemp. [K]: 178

Messung

1 Run ω (Scanweite 0,3°) mit 740 Frames,
 $\phi = 0^\circ$, $\chi = 0^\circ$, $d = 4,563$ cm
 $\theta_{\text{Messung}} [^\circ]$: 2,25 - 28,29
 Vollständigkeit [%]: 89,2

Zelldaten

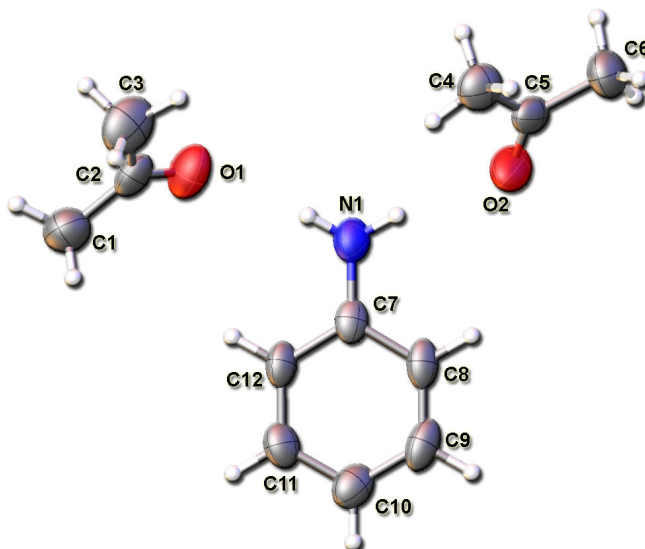
Raumgruppe: $P2_1/n$
 Z : 4
 $\theta_{\text{Bereich}} [^\circ]$: 2,24 - 25,03
 Reflexe (Zellbest.): 1383
 Dichte [g cm⁻³]: 1,047
 a [Å]: 7,3152(19)
 b [Å]: 16,894(3)
 c [Å]: 11,142(3)
 $\alpha [^\circ]$: 90
 $\beta [^\circ]$: 105,349(4)
 $\gamma [^\circ]$: 90
 Volumen [Å³]: 1327,8(5)

Datenreduktion

μ [cm⁻¹]: 0,071
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,0833 / 0,0172
 Transmission: 0,771821
 Reflexe (total): 5426
 Reflexe (unique): 2942
 R_{int} : 0,0308

Verfeinerung

Beob. Reflexe: 2942
 Restraints: 0
 Parameter: 139
 Goodness-of-fit: 0,984
 Gewichtung: 0,0329 / 1,3217
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0694 / 0,1429
 R_1 / wR_2 (alle): 0,1547 / 0,1742
 $\rho_{\text{min/max}}$ [e Å⁻³]: -0,145 / 0,193



Atom	x	y	z	U(eq)
O1	0.2345(4)	0.35614(15)	0.2182(2)	0.0814(8)
C1	0.3521(5)	0.4011(2)	0.4227(3)	0.0810(12)
C2	0.3242(4)	0.4061(2)	0.2861(3)	0.0553(9)
C3	0.4083(5)	0.4746(2)	0.2376(4)	0.0818(12)
O2	0.2974(4)	0.17551(15)	-0.1718(2)	0.0808(8)
C4	0.4184(4)	0.2970(2)	-0.2241(3)	0.0637(10)
C5	0.3225(4)	0.2191(2)	-0.2523(3)	0.0524(8)
C6	0.2542(5)	0.1964(2)	-0.3851(3)	0.0728(11)
N1	0.2940(4)	0.20471(17)	0.0941(2)	0.0579(7)
H1N	0.2976	0.2011	0.0146	0.063(10)
H2N	0.2844	0.2522	0.1217	0.066(11)
C7	0.3995(4)	0.15085(18)	0.1764(3)	0.0414(7)
C8	0.4613(4)	0.08061(19)	0.1341(3)	0.0475(8)
C9	0.5585(4)	0.0246(2)	0.2161(3)	0.0549(9)
C10	0.5987(4)	0.0371(2)	0.3419(3)	0.0568(9)
C11	0.5411(4)	0.1069(2)	0.3861(3)	0.0525(8)
C12	0.4427(4)	0.16260(19)	0.3044(3)	0.0450(8)

Kommentar

Die Wasserstoffatome der Methylgruppen des Acetons und die Wasserstoffatome des Phenylrings wurden in idealisierter Geometrie berechnet. Die Wasserstoffatome der Aminogruppe wurden aus der Fourierkarte entnommen und idealisiert verfeinert.

p-Dianilin Aceton Co-Kristall

Eingesetzt: 1,4-Phenyldiamin + Aceton 1:3
 Formel: $C_6H_8N_2 + C_3H_6O$
 Code: daaxsc20
 Kristall: oligokristallin (Lasierzucht)
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: nicht messbar
 Zuchttemp. [K]: 193
 Messtemp. [K]: 193

Messung

1 Run ω (Scanweite 0,3°) mit 740 Frames,
 $\phi = 0^\circ$, $\chi = 0$, $d = 4,494 \text{ cm}$
 $\theta_{\text{Messung}} [^\circ]$: 2,62 - 28,68
 Vollständigkeit [%]: 67,5

Zelldaten

Raumgruppe: $P\bar{1}$
 Z: 2
 $\theta_{\text{Bereich}} [^\circ]$: 3,00 - 20,94
 Reflexe (Zellbest.): 409
 Dichte $[g \text{ cm}^{-3}]$: 1,120
 $a [\text{\AA}]$: 7,151(16)
 $b [\text{\AA}]$: 11,08(2)
 $c [\text{\AA}]$: 11,33(2)
 $\alpha [^\circ]$: 84,78(6)
 $\beta [^\circ]$: 2,37(5)
 $\gamma [^\circ]$: 8,32(3)
 Volumen $[\text{\AA}^3]$: 837(3)

Datenreduktion

$\mu [\text{cm}^{-1}]$: 0,078
 Abs.-Korrektur: nicht durchgeführt

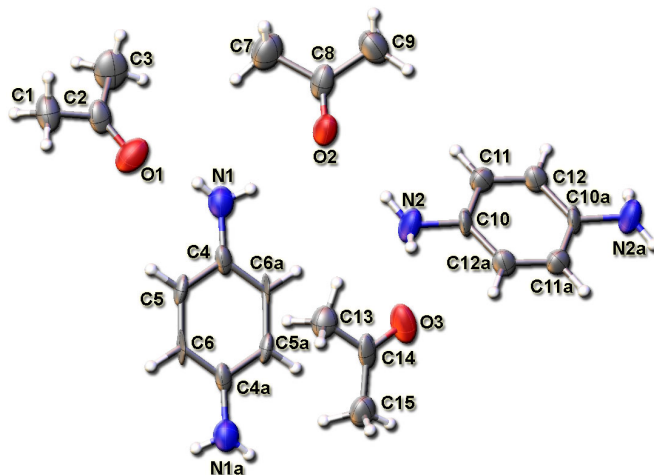
Reflexe (total): 3506
 Reflexe (unique): 2890
 R_{int} : 0,3947

Verfeinerung

Daten: 2890
 Restraints: 0
 Parameter: 186
 Goodness-of-fit: 0,803
 Gewichtung: 0,0963 / 0,00
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0694 / 0,1605
 R_1 / wR_2 (alle): 0,2261 / 0,2160
 $\rho_{\text{min/max}} [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$: -0,211 / 0,206

Kommentar

Wasserstoffe an dem Phenylring und an den Methylgruppen wurden ideal berechnet. Die Wasserstoffatome der Aminogruppe wurden aus der Fourierkarte entnommen.



Atom	x	y	z	U(eq)
O1	0,4969(6)	0,8271(4)	0,6392(4)	0,0762(13)
C1	0,6425(8)	0,8428(5)	0,4266(6)	0,0665(18)
C2	0,5415(7)	0,7811(5)	0,5415(6)	0,0476(15)
C3	0,5025(8)	0,6587(5)	0,5296(5)	0,0735(18)
N1	0,1796(7)	0,7806(4)	0,8835(5)	0,0658(14)
H1N1	0,2226	0,7328	0,9265	0,08(3)
H2N1	0,2634	0,7776	0,8145	0,025(15)
C4	0,0957(7)	0,8889(5)	0,9434(6)	0,0385(14)
C5	0,1190(6)	1,0002(5)	0,8813(4)	0,0347(13)
C6	0,0239(7)	1,1076(5)	0,9374(5)	0,0376(13)
O2	0,2366(6)	0,5332(4)	1,0236(3)	0,0811(14)
C7	0,3201(8)	0,4318(5)	0,8394(5)	0,0771(19)
C8	0,2858(8)	0,4388(6)	0,9746(5)	0,0524(15)
C9	0,3238(8)	0,3205(5)	1,0432(5)	0,0752(19)
N2	0,1001(7)	0,6351(5)	1,2784(5)	0,0707(16)
H1N	0,1466	0,6047	12,049	0,09(2)
H2N	0,1554	0,6939	12,927	0,11(3)
C10	0,0555(7)	0,5663(5)	1,3893(5)	0,0398(15)
C11	0,0196(7)	0,4494(5)	1,3913(6)	0,0465(15)
C12	-0,0363(6)	0,3846(5)	1,5016(6)	0,0418(15)
O3	0,1912(5)	0,8779(4)	1,3335(4)	0,0735(13)
C13	0,3602(7)	0,9847(5)	1,1604(5)	0,0539(15)
C14	0,2080(8)	0,9769(5)	1,2827(6)	0,0444(15)
C15	0,0815(7)	1,0890(5)	1,3350(5)	0,0561(15)

2-(Butylamino)propan-2-ol

Eingesetzt: 1-Butylamin : Aceton 1:1
 Formel: $C_7H_{17}ON$
 Code: nbaxall
 Kristall: oligokristallin (Lasierzucht)
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 242
 Zuchttemp. [K]: 233
 Messtemp. [K]: 153

Messung

1 Run ω (Scanweite 0,3°) mit 740 Frames,
 $\phi = 0^\circ$, $\chi = 0$, $d = 4,497$ cm
 θ_{Messung} [°]: 2,41 - 28,26
 Vollständigkeit [%]: 65,7

Zelldaten

Raumgruppe: $P\bar{1}$
 Z: 2
 θ_{Bereich} [°]: 2,37 - 28,26
 Reflexe (Zellbest.): 320
 Dichte [g cm⁻³]: 1,030
 a [Å]: 5,1657(10)
 b [Å]: 8,7758(18)
 c [Å]: 9,6963(19)
 α [°]: 85,43(3)
 β [°]: 89,18(3)
 γ [°]: 74,89(3)
 Volumen [Å³]: 423,01(15)

Datenreduktion

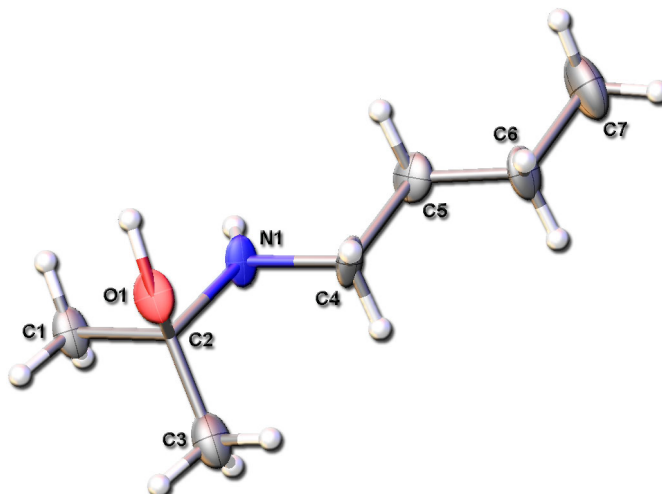
μ [cm⁻¹]: 0,068
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,0708 / 0,0203
 Transmission: 0,094251
 Reflexe (total): 1663
 Reflexe (unique): 1371
 R_{int} : 0,0390

Verfeinerung:

Beob. Reflexe: 1371
 Restraints: 0
 Parameter: 85
 Goodness-of-fit: 1,678
 Gewichtung: 0,200 / 0,00
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,1772 / 0,4634
 R_1 / wR_2 (alle): 0,2391 / 0,4881
 $\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ⁻³]: -0,735 / 0,600

Kommentar

Auch nach mehreren Versuchen konnten keine besseren Kristalle mit ausreichender Qualität gefunden werden.



Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,2463(13)	0,5864(7)	0,1321(7)	0,026(2)
H1N	0,1020	0,5579	0,0976	0,04(2)
O1	0,6474(10)	0,6484(6)	0,0648(6)	0,032(2)
H1O	0,6751	0,5564	0,0019	0,005(14)
C1	0,2333(16)	0,7847(9)	-0,0521(10)	0,031(3)
C2	0,3667(15)	0,7176(8)	0,0830(10)	0,029(3)
C3	0,3461(17)	0,8378(9)	0,1825(10)	0,039(3)
C4	0,3170(17)	0,5163(9)	0,2743(9)	0,026(2)
C5	0,2079(16)	0,3754(9)	0,3090(9)	0,031(3)
C6	0,2831(17)	0,2962(9)	0,4525(9)	0,033(3)
C7	0,169(2)	0,1538(10)	0,4847(12)	0,053(3)

2-(pentylamino)propan-2-ol

Eingesetzt: 1-Pentylamin + Aceton
 Formel: $C_8H_{19}N_1O_1$
 Code: 5AminAceton_0m
 Kristall: oligokristallin
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: ?
 Zuchttemp. [K]: 223
 Messtemp. [K]: 173

Messung
 Messungen berechnet mit Cosmo (APEX 2 Vers.1.0)
 13 Runs in Omega
 θ Messung [°]: 1,80 - 30,05
 Vollständigkeit [%]: 90,4

Zelldaten

Raumgruppe: $P\bar{1}$
 Z: 2
 θ Bereich [°]: 4,906 - 35,466
 Reflexe (Zellbest.): 2634
 Dichte [g cm⁻³]: 0,999
 a [Å]: 5,1187(15)
 b [Å]: 8,4535(18)
 c [Å]: 11,359(3)
 α [°]: 92,710(4)
 β [°]: 92,56(3)
 γ [°]: 10,06(3)
 Volumen [Å³]: 482,7(2)

Datenreduktion

μ [cm⁻¹]: 0,065
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,1117 - 0,0778 (Comp.1)
 Reflexe (total): 7939
 Reflexe (unique): 2570
 R_{int} : - (4 Zellen)

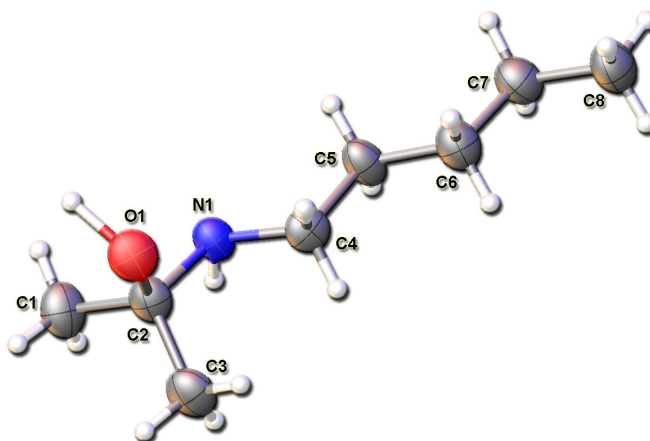
Verfeinerung

Daten: 7205
 Restraints: 0
 Parameter: 98
 Goodness-of-fit: 1,110
 Gewichtung: 0,2000 / 0,000
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,1505 / 0,4201
 R_1 / wR_2 (alle): 0,3412 / 0,4939
 $\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ⁻³]: -0,627 / 0,565

Kommentar

Kristall war oligokristallin und der Datensatz dadurch sehr schlecht. Mit cell_now wurden vier Zellen bestimmt, die nebeneinander verfeinert wurden. Der obere Datensatz wurde als Durchschnittswert genutzt (daher auch kein R(int) Wert). Wasserstoffatome an Sauerstoff und Stickstoff wurden aus der Fouriermap bestimmt. Alle anderen wurden ideal berechnet. Wird nur Zelle 1 zur Verfeinerung genutzt, ergeben sich folgende Werte:

Goodness-of-fit: 1,197
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,1388 / 0,4163
 R_1 / wR_2 (alle): 0,28,87 / 0,4688
 Vollständigkeit [%]: 68,5



Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,7377(3)	0,40449(18)	0,88104(14)	0,0379(5)
H1N	0,5376	0,3449	0,8803	0,073(6)
O1	1,1324(2)	0,32655(16)	0,94987(12)	0,0458(5)
H1O	11,577	0,4007	10,439	0,176(12)
C1	0,7242(4)	0,2341(3)	1,04714(17)	0,0522(8)
C2	0,8519(4)	0,2718(2)	0,93163(18)	0,0415(7)
C3	0,8202(4)	0,1215(2)	0,84978(19)	0,0526(8)
C4	0,8103(4)	0,4448(2)	0,76101(17)	0,0407(7)
C5	0,6978(4)	0,5873(2)	0,72081(17)	0,0441(7)
C6	0,7889(4)	0,6407(2)	0,60192(18)	0,0490(8)
C7	0,6686(4)	0,7799(2)	0,55682(18)	0,0518(8)
C8	0,7589(4)	0,8276(3)	0,43608(18)	0,0591(8)

2-(Hexylamino)propan-2-ol

Eingesetzt: Hexylamin + Aceton 1:1
 Formel: $C_9H_{21}ON$
 Code: heaxscrt
 Kristall: oligokristallin (Lasierzucht)
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 239
 Zuchttemp. [K]: 237
 Messtemp. [K]: 173

Messung

1 Run φ (Scanweite 0,3°) mit 740 Frames,
 $\phi = 0^\circ$, $\chi = 0^\circ$, $d = 4,494$ cm
 θ Messung [°]: 1,78 - 28,31
 Vollständigkeit [%]: 67,4

Zelldaten

Raumgruppe: $P\bar{1}$
 Z: 2
 θ Bereich [°]: 2,29 - 28,31
 Reflexe (Zellbest.): 981
 Dichte [g cm⁻³]: 1,006
 a [Å]: 5,141(2)
 b [Å]: 9,188(4)
 c [Å]: 11,503(5)
 α [°]: 93,974(9)
 β [°]: 90,512(9)
 γ [°]: 103,890(8)
 Volumen [Å³]: 526,0(4)

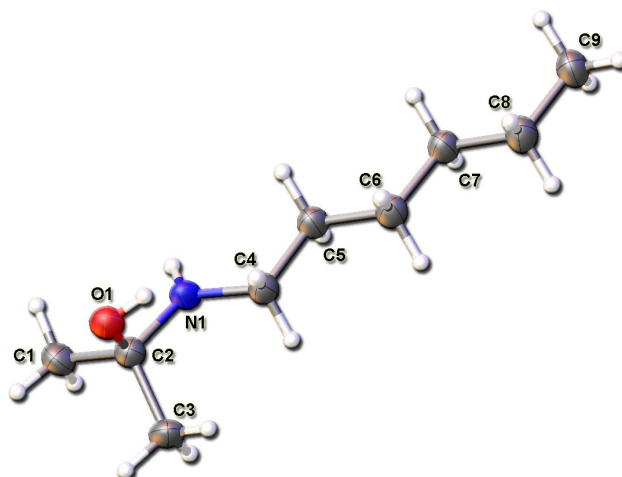
Datenreduktion

μ [cm⁻¹]: 0,064
 Abs.-Korrektur: nicht durchgeführt

Reflexe (total): 2140
 Reflexe (unique): 1761
 R_{int} : 0,0219

Verfeinerung

Beob. Reflexe: 1761
 Restraints: 0
 Parameter: 101
 Goodness-of-fit: 1,785
 Gewichtung: 0,200 / 0,00
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,1306 / 0,4024
 R_1 / wR_2 (alle): 0,1510 / 0,4241
 ρ_{H}/\max [e Å⁻³]: -0,439 / 0,796



Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,2606(7)	1,0975(3)	0,3971(2)	0,0397(12)
H1N	0,3687	10,541	0,4341	0,048
O1	-0,1379(6)	1,1554(3)	0,4649(2)	0,0429(12)
H1O	-0,1950	10,933	0,4079	0,064
C1	0,2771(10)	1,2547(4)	0,5754(3)	0,0487(14)
C2	0,1423(10)	1,2147(4)	0,4554(3)	0,0402(14)
C3	0,1728(10)	1,3543(4)	0,3872(3)	0,0516(15)
C4	0,1849(9)	1,0592(4)	0,2735(3)	0,0402(14)
C5	0,2929(9)	0,9276(4)	0,2250(3)	0,0410(14)
C6	0,2013(9)	0,8794(4)	0,0997(3)	0,0416(13)
C7	0,3098(10)	0,7493(4)	0,0470(3)	0,0427(14)
C8	0,2109(10)	0,6990(5)	-0,0777(3)	0,0476(14)
C9	0,3133(11)	0,5667(5)	-0,1291(3)	0,0553(15)

Kommentar

Auf Grund der schlechten Kristallqualität war es unmöglich, bessere R-Werte zu erhalten. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden berechnet, die Wasserstoffatome an der Alkoholgruppe und an der Aminogruppe wurden aus der Fourierkarte entnommen.

N-(1-Methylethyliden)hexan-1-amin

Eingesetzt: Hexylamin + Aceton 1:1 + Wasser
 Formel: $C_9H_{19}N \cdot 4(H_2O)$
 Code: heaxscct
 Kristall: oligokristallin (Lasierzucht)
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 245
 Zuchttemp. [K]: 223
 Messtemp. [K]: 173

Messung

1 Run ω (Scanweite 0,3°) mit 740 Frames,
 $\phi = 0^\circ$, $\chi = 0^\circ$, $d = 4,494$ cm
 θ Messung [°]: 1,98 - 28,25
 Vollständigkeit [%]: 66,6

Zelldaten

Raumgruppe: $P\bar{1}$
 Z: 2
 θ Bereich [°]: 2,62 - 26,79
 Reflexe (Zellbest.): 779
 Dichte [g cm⁻³]: 0,980
 a [Å]: 4,452(2)
 b [Å]: 7,925(5)
 c [Å]: 20,964(12)
 α [°]: 79,876(9)
 β [°]: 84,194(9)
 γ [°]: 85,233(12)
 Volumen [Å³]: 722,8(7)

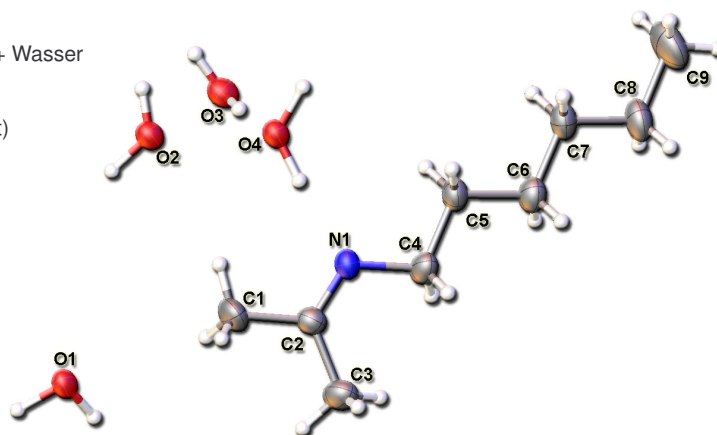
Datenreduktion

μ [cm⁻¹]: 0,075
 Abs.-Korrektur: nicht durchgeführt

Reflexe (total): 2865
 Reflexe (unique): 2379
 R_{int} : 0,0353

Verfeinerung

Beob. Reflexe: 2379
 Restraints: 0
 Parameter: 139
 Goodness-of-fit: 0,954
 Gewichtung: 0,1258 / 0,0
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0649 / 0,1720
 R_1 / wR_2 (alle): 0,1118 / 0,2000
 $\rho_{min/max}$ [e Å⁻³]: -0,255 / 0,319



Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,7603(6)	0,3322(3)	0,22821(10)	0,0362(8)
C1	0,5640(10)	0,2107(4)	0,14585(14)	0,0529(11)
C2	0,6687(8)	0,1990(3)	0,21224(13)	0,0361(9)
C3	0,6510(9)	0,0274(4)	0,25486(14)	0,0513(11)
C4	0,8621(8)	0,3255(4)	0,29291(12)	0,0433(10)
C5	0,9715(8)	0,4959(4)	0,29949(12)	0,0381(9)
C6	1,0421(9)	0,5052(4)	0,36827(13)	0,0441(10)
C7	1,1496(8)	0,6764(4)	0,37528(13)	0,0430(10)
C8	1,2032(9)	0,6923(5)	0,44390(14)	0,0536(11)
C9	1,3103(11)	0,8650(5)	0,44993(19)	0,0762(15)
O1	0,2287(5)	0,0553(2)	0,02932(9)	0,0369(6)
H1O1	0,1659	-0,0047	0,0720	2,0(10)
H2O1	0,0367	0,0164	0,0105	0,32(4)
O3	0,1907(5)	0,8429(2)	0,15020(9)	0,0422(7)
H1O3	0,3784	0,7660	0,1453	1,0(2)
H2O3	0,2080	0,9267	0,1144	0,26(5)
O4	0,7249(5)	0,6416(2)	0,14189(8)	0,0376(7)
H1O4	0,7250	0,5322	0,1724	0,111(16)
H2O4	0,8880	0,7316	0,1415	0,16(2)
O2	0,2644(5)	0,4069(2)	-0,01384(9)	0,0372(7)
H1O2	0,2099	0,3035	0,0073	0,21(3)
H2O2	0,4365	0,4704	-0,0031	0,57(9)

Kommentar

Wasserstoffe der Methylgruppe berechnet; Wasserstoffatome an den Wassermolekülen wurden aus der Fourierkarte entnommen. Der Kristall wurde aus einer Mischung von 1:1 Aceton und Hexylamin und einer katalytischen Menge Wasser kristallisiert.

N-(1-methylethyliden)heptan-1-amine

Eingesetzt: Heptylamin + Aceton
 Formel: $C_{10}H_{21}N_1 + 4 (H_2O)$
 Code: 7AminAceton
 Kristall: oligokristallin
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 235
 Zuchttemp. [K]: 213
 Messtemp. [K]: 173

Messung
 Messungen berechnet mit Cosmo (APEX 2 Vers.1.0)
 7 Runs in Omega
 θ Messung [°]: 0,92 - 29,45
 Vollständigkeit [%]: 65,4

Zelldaten

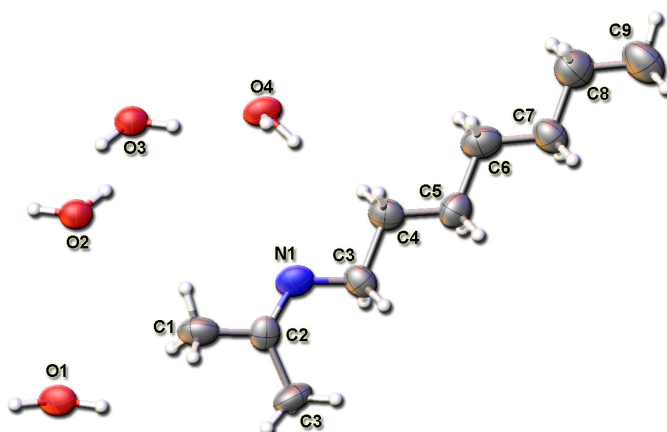
Raumgruppe: $P\bar{1}$
 Z: 2
 θ Bereich [°]: 5,269 - 29,212
 Reflexe (Zellbest.): 568
 Dichte [g cm⁻³]: 0,969
 a [Å]: 4,4113(7)
 b [Å]: 7,9770(17)
 c [Å]: 22,486(5)
 α [°]: 82,846(12)
 β [°]: 84,460(12)
 γ [°]: 85,216(14)
 Volumen [Å³]: 779,4(3)

Datenreduktion

μ [cm⁻¹]: 0,073
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,1332 - 0,0917 (Comp.1)
 Reflexe (total): 2809
 Reflexe (unique): 2809
 R_{int} : -

Verfeinerung

Daten: 2809
 Restraints: 0
 Parameter: 145
 Goodness-of-fit: 0,955
 Gewichtung: 0,1000 / 0,2500
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0965 / 0,1984
 R_1 / wR_2 (alle): 0,4061 / 0,3067
 $\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ⁻³]: -0,394 / 0,314



Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,4458(3)	0,0095(2)	0,78714(7)	0,0536(7)
C1	0,1782(5)	-0,1730(3)	0,86229(9)	0,0654(10)
C2	0,3384(4)	-0,1360(3)	0,80199(9)	0,0465(9)
C3	0,3674(5)	-0,2753(3)	0,76228(9)	0,0624(9)
C4	0,5959(4)	0,0512(3)	0,72794(9)	0,0529(9)
C5	0,6948(4)	0,2309(3)	0,71970(9)	0,0543(9)
C6	0,8348(5)	0,2895(3)	0,65804(9)	0,0569(9)
C7	0,9188(5)	0,4747(3)	0,64977(10)	0,0663(10)
C8	1,0459(5)	0,5406(3)	0,58847(9)	0,0606(10)
C9	1,1209(5)	0,7235(3)	0,58202(10)	0,0757(11)
C10	1,2445(5)	0,7904(3)	0,52032(10)	0,0898(12)
O1	0,7548(3)	0,57810(17)	0,97275(6)	0,0527(6)
H1O1	0,7936	0,6021	0,9308	0,183(12)
H2O1	0,6419	0,5429	10,099	0,158(11)
O2	0,2463(3)	0,10441(17)	0,98801(6)	0,0521(6)
H1O2	0,2628	0,1329	0,9481	0,064(6)
H2O2	0,0827	0,0428	10,081	0,71(4)
O3	0,8122(3)	0,46071(18)	0,86055(6)	0,0531(6)
H1O3	10,177	0,3817	0,8670	0,145(10)
H2O3	0,5950	0,3783	0,8630	0,138(9)
O4	0,3434(3)	0,24966(18)	0,86871(6)	0,0493(5)
H1O4	0,3339	0,2074	0,8322	0,142(10)
H2O4	0,1492	0,2567	0,8591	2,0(2)

Kommentar

Kristallqualität sehr schlecht (oligokristallin); Es wurden mit cell_now zusätzliche Zellen gefunden und verfeinert. Hierbei war die Vollständigkeit allerdings nur bedingt größer (70,5%) und der R-Wert ist höher (13%). Wasserstoffatome wurden wie üblich behandelt.

N-(1-methylethyliden)octan-1-amin Hydrat

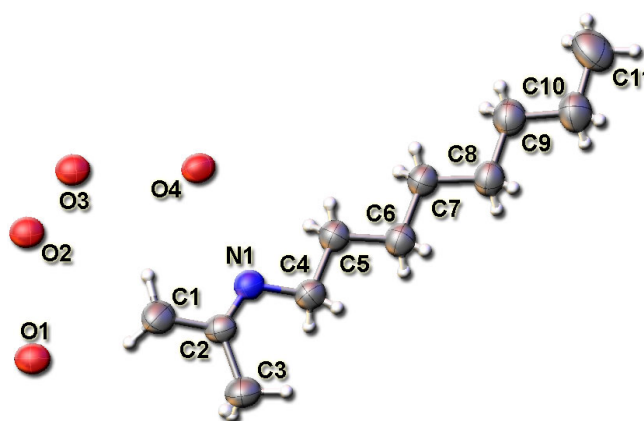
Eingesetzt: Oktylamin + Aceton
 Formel: $C_{11}H_{23}N_1+4(H_2O)$
 Code: 8imxsc
 Kristall: oligokristallin
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 241
 Zuchttemp. [K]: 223
 Messtemp. [K]: 223

Messung
 Messungen berechnet mit Cosmo (APEX 2 Vers.1.0)
 9 Runs in Omega
 θ Messung [°]: 0,87 - 21,97
 Vollständigkeit [%]: 90,6

Zelldaten
 Raumgruppe: $P2_1/c$
 Z: 4
 θ Bereich [°]: 2,57 - 18,27
 Reflexe (Zellbest.): 6188
 Dichte [g cm⁻³]: 0,966
 a [Å]: 23,4659(13)
 b [Å]: 4,4542(2)
 c [Å]: 15,8516(9)
 α [°]: 90
 β [°]: 90,992(4)
 γ [°]: 90
 Volumen [Å³]: 1656,59(15)

Datenreduktion
 μ [cm⁻¹]: 0,71
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,0678 - 0,0378
 Reflexe (total): 52113
 Reflexe (unique): 1839
 R_{int} : 0,0607

Verfeinerung
 Daten: 1839
 Restraints: 0
 Parameter: 154
 Goodness-of-fit: 1,183
 Gewichtung: 0,0880 / 1,1602
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0551 / 0,1647
 R_1 / wR_2 (alle): 0,0731 / 0,1891
 $\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ⁻³]: -0,167 / 0,277



Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,79797(11)	-0,1600(7)	0,52720(18)	0,0513(9)
C1	0,87120(15)	-0,4025(10)	0,6082(2)	0,0697(13)
C2	0,81233(14)	-0,2797(8)	0,5973(2)	0,0499(10)
C3	0,77504(16)	-0,3110(11)	0,6718(2)	0,0717(13)
C4	0,74040(14)	-0,0397(9)	0,5146(2)	0,0564(11)
C5	0,73443(14)	0,0977(9)	0,4273(2)	0,0539(10)
C6	0,67425(14)	0,1971(9)	0,4046(2)	0,0565(11)
C7	0,66944(14)	0,3291(9)	0,3167(2)	0,0572(11)
C8	0,61029(15)	0,4126(10)	0,2863(2)	0,0616(11)
C9	0,60817(16)	0,5349(10)	0,1972(2)	0,0675(12)
C10	0,55024(17)	0,6162(11)	0,1628(3)	0,0781(14)
C11	0,5509(2)	0,7397(13)	0,0737(3)	0,1001(17)
O1	0,97371(10)	0,3256(6)	0,21570(15)	0,0555(8)
H1O1	0,9968	0,4698	0,2493	0,19(3)
H2O1	0,9768	0,2762	0,1551	0,20(3)
O2	0,98770(10)	-0,2462(6)	0,44918(14)	0,0556(8)
H1O2	0,9969	-0,0741	0,4865	0,13(4)
H2O2	0,9985	-0,4359	0,4778	0,63(11)
O3	0,86707(11)	0,3352(6)	0,29152(16)	0,0623(8)
H1O3	0,9029	0,3330	0,2594	0,17(3)
H2O3	0,8680	0,1574	0,3290	0,22(4)
O4	0,87486(10)	-0,1647(6)	0,39429(14)	0,0558(8)
H1O4	0,8436	-0,1551	0,4354	0,110(16)
H2O4	0,9096	-0,1853	0,4302	0,19(3)

Kommentar

Wasserstoffatome an Kohlenstoffgruppen wurden ideal berechnet und verfeinert. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden aus der Fouriermap entnommen und ideal verfeinert..

N-(1-methylethyliden)nonan-1-amin Hydrat

Eingesetzt: Oktylamin + Aceton
 Formel: $C_{12}H_{25}N_1 + 4(H_2O)$
 Code: 9imxsc
 Kristall: oligokristallin
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: ?
 Zuchttemp. [K]: 250
 Messtemp. [K]: 103

Messung
 Messungen berechnet mit Cosmo (APEX 2 Vers.1.0)
 9 Runs in Omega
 θ Messung [°]: 2,57 – 18,27
 Vollständigkeit [%]: 90,6

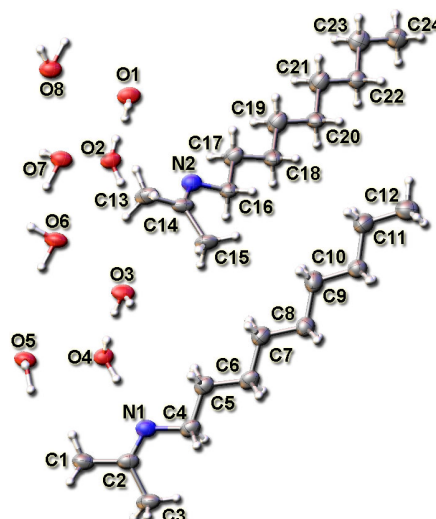
Zelldaten
 Raumgruppe $P2_1/c$
 Z: 8
 θ Bereich [°]: 2,57 – 18,27
 Reflexe (Zellbest.): 6188
 Dichte [g cm⁻³]: 0,992
 a [Å]: 4,4779(2)
 b [Å]: 14,820(5)
 c [Å]: 51,553(2)
 α [°]: 90
 β [°]: 90,077(2)
 γ [°]: 90
 Volumen [Å³]: 3421,2(2)

Datenreduktion
 μ [cm⁻¹]: 0,072
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,0678 – 0,0378
 Reflexe (total): 52113
 Reflexe (unique): 1839
 R_{int} : 0,0607

Verfeinerung
 Daten: 1839
 Restraints: 0
 Parameter: 154
 Goodness-of-fit: 1,144
 Gewichtung: 0,1851 / 16,7069
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,1662 / 0,4293
 R_1 / wR_2 (alle): 0,2405 / 0,4293
 $\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ⁻³]: -0,608 / 0,747

Kommentar

Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffgruppen wurden berechnet, Wasserstoffatome der Aminogruppe und der Wassermoleküle wurden aus der Fourierkarte entnommen



Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,6720(16)	0,1533(4)	0,84349(13)	0,0452(17)
C1	0,950(2)	0,0829(5)	0,80867(16)	0,051(2)
C2	0,8258(19)	0,0854(4)	0,83595(16)	0,044(2)
C3	0,908(2)	0,0054(5)	0,85227(17)	0,056(2)
C4	0,564(2)	0,1571(4)	0,87041(15)	0,046(2)
C5	0,403(2)	0,2464(5)	0,87479(14)	0,045(2)
C6	0,303(2)	0,2637(5)	0,90239(14)	0,047(2)
C7	0,163(2)	0,3565(5)	0,90542(15)	0,052(2)
C8	0,069(2)	0,3831(5)	0,93227(15)	0,046(2)
C9	-0,048(2)	0,4788(6)	0,93361(15)	0,056(2)
C10	-0,156(2)	0,5123(5)	0,95962(15)	0,047(2)
C11	-0,262(3)	0,6095(6)	0,95954(18)	0,066(3)
C12	-0,384(2)	0,6423(6)	0,98528(18)	0,061(3)
N2	-0,1848(15)	0,6576(4)	0,84700(12)	0,0416(16)
C13	-0,480(2)	0,5865(5)	0,81428(17)	0,055(2)
C14	-0,3386(19)	0,5889(4)	0,84033(16)	0,045(2)
C15	-0,387(2)	0,5065(4)	0,85695(17)	0,056(2)
C16	-0,052(2)	0,6635(4)	0,87312(14)	0,0437(19)
C17	0,087(2)	0,7562(5)	0,87672(15)	0,049(2)
C18	0,204(2)	0,7744(5)	0,90377(15)	0,050(2)
C19	0,324(2)	0,8693(5)	0,90651(16)	0,057(2)
C20	0,440(2)	0,8962(4)	0,93291(14)	0,0418(19)
C21	0,543(2)	0,9948(5)	0,93476(16)	0,055(2)
C22	0,667(2)	1,0231(5)	0,96078(14)	0,045(2)
C23	0,762(2)	1,1212(5)	0,96161(16)	0,052(2)
C24	0,889(3)	1,1498(6)	0,98744(18)	0,067(3)
O1	0,4439(13)	0,8955(3)	0,81067(10)	0,0463(14)
H1O1	0,6225	0,8589	0,8121	0,04(2)
H2O1	0,3036	0,8590	0,8089	0,028(18)
O2	-0,0508(12)	0,7862(3)	0,80998(10)	0,0406(13)
H1O2	-0,0480	0,7392	0,8175	0,35(16)
H2O2	-0,0600	0,8363	0,8118	1,5(13)
O3	0,0419(13)	0,4034(3)	0,81180(10)	0,0433(14)
H1O3	-0,1122	0,3665	0,8146	0,35(17)
H2O3	0,1965	0,3688	0,8098	0,05(3)
O4	0,5482(13)	0,2950(3)	0,81013(10)	0,0419(14)
H1O4	0,5139	0,2442	0,8192	0,10(4)
H2O4	0,3388	0,3150	0,8082	0,16(6)
O5	0,4951(13)	0,2596(3)	0,75865(10)	0,0473(15)
H1O5	0,2369	0,2229	0,7552	0,10(4)
H2O5	0,4672	0,1888	0,7636	0,037(19)
O6	0,0357(14)	0,5035(3)	0,76539(11)	0,0511(15)
H1O6	-0,0347	0,5195	0,7475	0,10(4)
H2O6	0,0718	0,4402	0,7581	0,003(11)
O7	0,0066(13)	0,6895(3)	0,76400(10)	0,0459(14)
H1O7	0,2065	0,7157	0,7548	0,08(3)
H2O7	0,0357	0,6242	0,7564	0,13(5)
O8	0,4632(14)	0,9349(3)	0,75857(11)	0,0517(15)
H1O8	0,4211	0,9982	0,7658	0,002(11)
H2O8	0,3009	0,9633	0,7486	0,10(4)

N-(1-methylethyliden)-2-methylpropan-2-amin

Eingesetzt: N-(1-methylethyliden)-2-methylpropan-2-amin
 Formel: $C_7H_{15}N$
 Code:
 Kristall: oligokristallin
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: ?
 Zuchttemp. [K]: 203
 Messtemp. [K]: 153

Messung

Messungen berechnet mit Cosmo (APEX 2 Vers.1.0)

9 Runs in Omega

θ Messung [°]: 1,84 – 22,71
 Vollständigkeit [%]: 99,3

Zelldaten

Raumgruppe: *Pbca*
 Z: 10
 θ Bereich [°]: 2,91 – 20,68
 Reflexe (Zellbest.): 3131
 Dichte [g cm⁻³]: 1,178
 a [Å]: 9,0493(5)
 b [Å]: 7,9545(5)
 c [Å]: 22,1638(5)
 α [°]: 90
 β [°]: 90
 γ [°]: 90
 Volumen [Å³]: 1595(401)

Datenreduktion

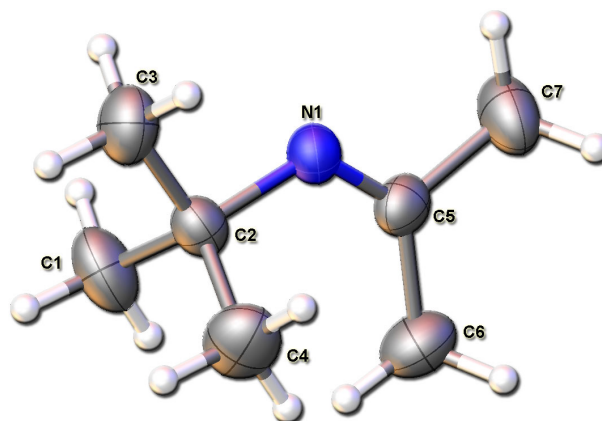
μ [cm⁻¹]: 0,069
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,0534 / 0,0442
 Reflexe (total): 1281
 Reflexe (unique): 1066
 R_{int} : 0,0000

Verfeinerung

Daten: 1066
 Restraints: 0
 Parameter: 74
 Goodness-of-fit: 1,186
 Gewichtung: 0,100 – 0,000
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0461 – 0,1443
 R_1 / wR_2 (alle): 0,0711 – 0,1684
 $\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ⁻³]: -0,140 – 0,150

Kommentar

Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden berechnet.



Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,08734(19)	0,2133(2)	0,65740(7)	0,0391(6)
C1	0,0942(3)	0,1883(3)	0,54601(10)	0,0611(8)
C2	0,0115(2)	0,2588(3)	0,60034(9)	0,0400(7)
C3	0,0198(3)	0,4495(3)	0,59741(11)	0,0556(8)
C4	-0,1508(3)	0,2086(4)	0,60048(12)	0,0643(8)
C5	0,0996(2)	0,0649(3)	0,67789(9)	0,0397(7)
C6	0,0438(3)	-0,0985(3)	0,65318(12)	0,0567(8)
C7	0,1840(3)	0,0429(3)	0,73564(10)	0,0608(8)

tert-Butylamin Aceton Wasser

Eingesetzt: *tert*-Butylamin Aceton Wasser
 Formel: $C_4H_{11}N + C_3H_6O + H_2O$
 Code:
 Kristall: oligokristallin
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: ?
 Zuchttemp. [K]: 263
 Messtemp. [K]: 168

Messung
 Messungen berechnet mit Cosmo (APEX 2 Vers.1.0)
 9 Runs in Omega
 θ Messung [°]: 1,18 – 23,49
 Vollständigkeit [%]: 87,2

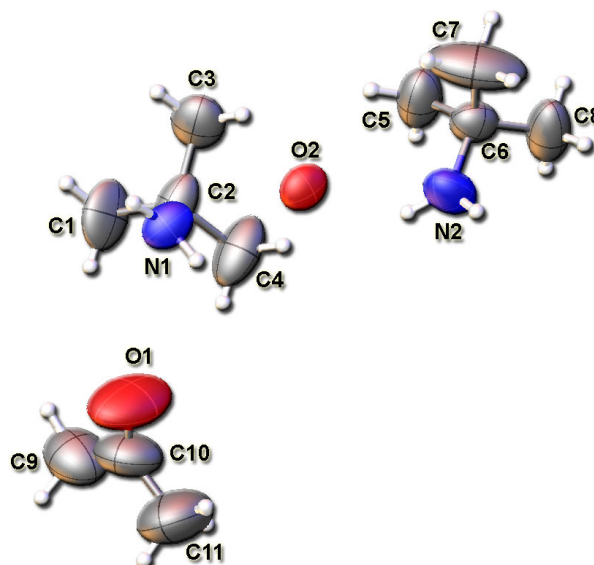
Zelldaten
 Raumgruppe: $P2_1/c$
 Z: 4
 θ Bereich [°]: 2,37 – 19,02
 Reflexe (Zellbest.): 4738
 Dichte [g cm⁻³]: 0,905
 a [Å]: 17,243(3)
 b [Å]: 9,815(2)
 c [Å]: 9,6679(12)
 α [°]: 90
 β [°]: 93,989(12)
 γ [°]: 90
 Volumen [Å³]: 1632,2(5)

Datenreduktion
 μ [cm⁻¹]: 0,061
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,0721 / 0,0429
 Reflexe (total): 44636
 Reflexe (unique): 2113
 R_{int} : 0,1081

Verfeinerung
 Daten: 2113
 Restraints: 0
 Parameter: 137
 Goodness-of-fit: 2,834
 Gewichtung: 0,1 / 0
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,1430 / 0,4270
 R_1 / wR_2 (alle): 0,2415 / 0,4634
 $\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ⁻³]: -0,238 / 0,803

Kommentar

Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffgruppen
 wurden berechnet, Wasserstoffatome der
 Aminogruppe und der Wassermoleküle wurden aus der Fourierkarte entnommen



Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,8098(3)	0,6021(6)	0,7796(6)	0,074(2)
C1	0,7971(6)	0,3962(9)	0,9208(9)	0,114(4)
C2	0,7710(6)	0,4661(8)	0,7865(8)	0,085(3)
C3	0,6835(6)	0,4944(10)	0,7791(10)	0,103(3)
C4	0,7934(7)	0,3818(9)	0,6606(9)	0,119(4)
N2	0,6887(4)	0,5636(8)	0,2788(8)	0,097(3)
C5	0,5597(6)	0,6535(12)	0,2736(16)	0,191(7)
C6	0,6056(4)	0,5262(8)	0,2696(9)	0,074(2)
C7	0,5882(6)	0,4358(10)	0,3898(9)	0,112(4)
C8	0,5855(6)	0,4491(12)	0,1377(10)	0,122(4)
O1	0,9980(6)	0,5501(11)	0,7791(11)	0,201(5)
C9	1,0921(9)	0,4525(16)	0,6573(15)	0,194(7)
C10	1,0428(6)	0,4566(13)	0,7688(16)	0,135(5)
C11	1,0514(6)	0,3518(12)	0,8757(13)	0,139(5)
O2	0,7431(3)	0,7445(5)	0,5301(5)	0,078(2)

Cyclohexanon

Eingesetzt: Cyclohexanon
 Formel:
 Code:
 Kristall: oligokristallin
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: 242
 Zuchttemp. [K]: 217
 Messtemp. [K]: 213

Messung
 Messungen berechnet mit Cosmo (APEX 2 Vers.1.0)
 9 Runs in Omega
 θ Messung [°]: 2,65 – 31,51
 Vollständigkeit [%]: 87,2

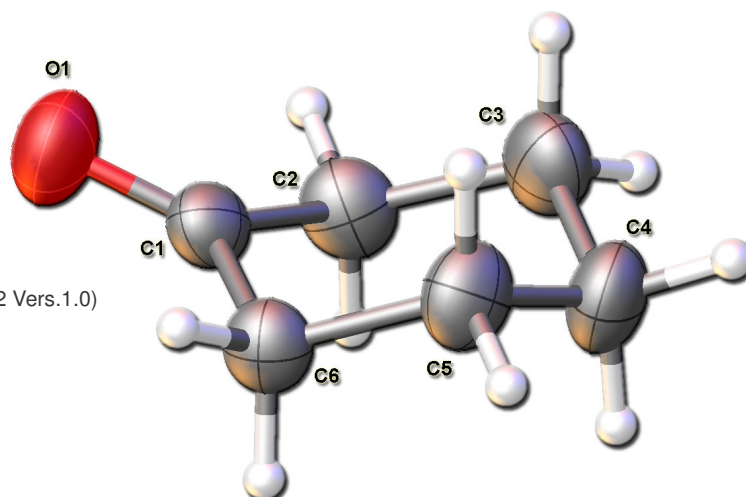
Zelldaten
 Raumgruppe P2₁2₁2₁
 Z: 4
 θ Bereich [°]: 2,65
 Reflexe (Zellbest.): 30,56
 Dichte [g cm⁻³]: 1,114
 a [Å]: 5,42920(10)
 b [Å]: 7,02420(10)
 c [Å]: 15,3434(3)
 α [°]: 90
 β [°]: 90
 γ [°]: 90
 Volumen [Å³]: 585,133(18)

Datenreduktion
 μ [cm⁻¹]: 0,074
 Abs.-Korrektur: empirisch
 R_{merge} (vor/nach): 0,0269 / 0,0215
 Reflexe (total): 12289
 Reflexe (unique): 1669
 R_{int} : 0,0228

Verfeinerung
 Daten: 1669
 Restraints: 0
 Parameter: 65
 Goodness-of-fit: 1,066
 Gewichtung: 0,0687 / 0,0374
 R_1 / wR_2 (beob.): 0,0376 / 0,1131
 R_1 / wR_2 (alle): 0,0439 / 0,1203
 $\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ⁻³]: -0,118 / 0,207

Kommentar

Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffgruppen wurden berechnet.



Atom	x	y	z	U(eq)
O1	-0,1154(2)	1,31245(12)	0,08781(6)	0,0644(3)
C1	0,0176(2)	1,17413(13)	0,09233(6)	0,0405(3)
C6	-0,0465(2)	0,99019(15)	0,04785(7)	0,0441(3)
C3	0,2837(3)	1,0014(2)	0,20021(8)	0,0549(3)
C2	0,2554(3)	1,17578(18)	0,14133(7)	0,0489(3)
C5	-0,0165(3)	0,82044(14)	0,10915(8)	0,0508(3)
C4	0,2357(3)	0,81905(18)	0,15126(8)	0,0562(4)

1,4-Diazaspiro[4.4]nonan

Eingesetzt: Oktylamin + Aceton
 Formel: $C_{12}H_{25}N_1+4(H_2O)$
 Code: 9imxsc
 Kristall: oligokristallin
 Größe [mm]: < 0,3
 Smp. [K]: ?
 Zuchttemp. [K]: 257
 Messtemp. [K]: 153

Messung

Messungen berechnet mit Cosmo (APEX 2 Vers.1.0)

5 Runs in Omega

θ Messung [°]: 2,39 – 42,42
 Vollständigkeit [%]: 66,9

Zelldaten

Raumgruppe: $P2_12_1$

Z: 4

θ Bereich [°]: 2,39 – 37,99

Reflexe (Zellbest.): 6681

Dichte [g cm⁻³]: 1,171

a [Å]: 5,4509(2)

b [Å]: 11,5416(3)

c [Å]: 12,6276(3)

α [°]: 90

β [°]: 90

γ [°]: 90

Volumen [Å³]: 793,74(4)

Datenreduktion

μ [cm⁻¹]: 0,071

Abs.-Korrektur: empirisch

R_{merge} (vor/nach): 0,0460 – 0,0324

Reflexe (total): 13418

Reflexe (unique): 3587

R_{int} : ?

Verfeinerung

Daten: 13315

Restraints: 0

Parameter: 97

Goodness-of-fit: 1,077

Gewichtung: 0,0654 / 0,0264

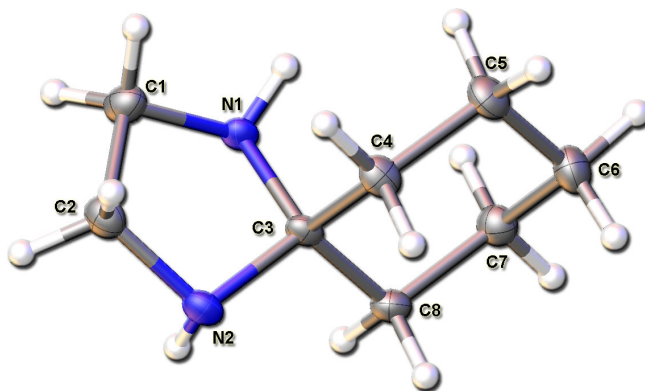
R_1 / wR_2 (beob.): 0,0381 / 0,1019

R_1 / wR_2 (alle): 0,0508 / 0,1105

$\rho_{\text{min/max}}$ [eÅ⁻³]: -0,188 / 0,336

Kommentar

Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffgruppen wurden berechnet, Wasserstoffatome der Aminogruppen wurden aus der Fourierkarte entnommen



Atom	x	y	z	U(eq)
N1	0,3313(5)	0,87134(19)	0,08675(17)	0,0221(5)
H1N1	0,3510	0,8186	0,0424	0,033(11)
N2	-0,0873(5)	0,84002(17)	0,08465(16)	0,0191(5)
H1N2	-0,2411	0,8759	0,0893	0,052(15)
C1	0,2711(7)	0,8147(2)	0,1888(2)	0,0240(6)
C2	-0,0034(6)	0,7886(2)	0,18530(19)	0,0250(7)
C3	0,1009(6)	0,92700(19)	0,05515(17)	0,0184(5)
C4	0,0958(7)	0,9486(2)	-0,06444(18)	0,0219(6)
C5	-0,1443(7)	1,0063(2)	-0,09796(19)	0,0245(7)
C6	-0,1794(8)	1,1220(2)	-0,0401(2)	0,0292(8)
C7	-0,1666(7)	1,1055(2)	0,0801(2)	0,0255(7)
C8	0,0680(7)	1,0437(2)	0,11302(19)	0,0235(6)

12.2 Genutzte Software

- Seite 2: Die Recherche erfolgte unter Verwendung des Programms *SciFinder Scholar 2006*, Vers. 2006, Copyright 2005, American Chemical Society.
- Seite 9: Zur eigenen Datenbankanalyse wurde die *CSD* (Version 5.27, November 2005) mit dem Auswerteprogramm *Conquest* (Version 1.8) verwendet.
- Seite 16: Die Abbildung wurde mit Hilfe des Programms *Olex 2* (Version 1.1.0.4, 2004-2006, Durham, O.V. Dolomanov, H. Puschmann) angefertigt.
- Seite 17: Die Abbildung wurde unter Verwendung des Programms *MS Modeling*, (Version 4.0.0.0, 2005, von Accelrys) und *Dmol³* (*Geometry Optimization, Functional LDA / PWC, Basis-set: DNP*) berechnet und angefertigt.
- Seite 17: Das Diagramm wurde mit Hilfe des Programms *Origin* (Version: 7,5714, 1991-2003, OriginLab Corporation) erstellt.
- Seite 18: Die Recherche erfolgte mit Hilfe der *CSD* nach den folgenden Kriterien:
- Die betrachtete NH₂-Gruppe bildet über seine Protonen zwei Wasserstoffbrücken.
 - Es sind keine NH₄⁺-Gruppen und andere Ionen in den Strukturen vorhanden.
 - Es wurden nur organische Strukturen betrachtet.
- Seite 21: Die Abbildung wurde mit Hilfe des Programms *Mercury* (Version 1.4.1, 2001-2005, von CCDC) angefertigt.
- Seite 31: Genutzt wurde die Programmsuite *MS Modeling*, (Version 4.0.0.0, 2005, von Accelrys) und *Forcite Plus* (*Energy Calculations*, mit einem *Universal Forcefield*; Elektrostatik und *van-der-Waals* Wechselwirkungen wurden atom-basierend berechnet).
- Seite 39: Energetische Berechnungen wurden unter Verwendung der Programm-Suite *MS Modeling*, (Version 4.0.0.0, 2005, von Accelrys) angefertigt. Dazu wurde mit *Forcite* (genutztes *Dreiding* Kraftfeld, Atom basierende Summationsmethode und kubischer Spline als Abbruchsmethode) jeweils die Energie einer Zelle berechnet.
- Seite 41: Zur Bestimmung der Ausgleichsgerade wurde das Programm *OriginPro* (Version: 7,5714, 1991-2003, OriginLab Corporation) verwendet.
- Seite 42: Die Abbildung wurde mit Hilfe des Programms *CrystalExplorer* (Version 1.5.1(80), University of Western Australia, 2005) angefertigt.

Seite 46: Zur Anfertigung dieser Abbildung wurde das Programm *Mercury* (Version 1.4.1, CCDC, 2001-2005) genutzt.

Seite 86: Energetische Berechnungen wurden unter Verwendung der Programm-Suite *MS Modeling*, (Version 4.0.0.0, 2005, von *Accelrys*) angefertigt. Dazu wurde mit *Forcite* (genutztes *Dreiding* Kraftfeld, Atom basierende Summationsmethode und kubischer Spline als Abbruchsmethode) jeweils die Energie einer geometrieoptimierten Zelle berechnet.

Seite 95: Als Basis für die Berechnungen diente *G2(MP2,SVP)*.

Seite 97: Spektren wurden mit Hilfe der Software *MS Modeling*, (Version 4.0.0.0, 2005, von *Accelrys*) und *Dmol³* (*Geometry Optimization, Functional LDA / PWC, Basis set: DNP*) berechnet und angefertigt.

Seite 103: Die absoluten Intensitäten des Carbonyl- und Imin-Signals wurden mit Hilfe des Programms *LabSpec* (Version 5.17.17, 2004,2005) ermittelt.

Seite 115: Zur Berechnung der Packungskoeffizienten wurde das Programm *Platon for Windows Taskbar* (Version 1.081, Copyright *I.J. Farrugia*, 1995-2005, *University of Glasgow*) verwendet.

Seite 130: Theoretische Skizze des Mechanismus wurde mit der Programmsuite *MS Modeling*, (Version 4.0.0.0, 2005, von *Accelrys*) angefertigt.

12.3 Literatur

- [1.] A. Gavezzotti, M. Simonetta, *Chemical Reviews* **1982**, 82, 1.
- [2.] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, (Ed.: U. Anton) VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo **1995**.
- [3.] G. M. Day, W. D. S. Motherwell, H. L. Ammon, S. X. M. Boerrigter, R. G. Della Valle, A. Dzyabchenko, J. D. Dunitz, E. Venuti, B. Schweizer, B. P. van Eijck, P. Erk, J. C. Facelli, V. E. Bazterra, M. B. Ferraro, D. W. M. Hofmann, F. J. J. Leusen, C. Liang, C. C. Pantelides, P. G. Karamertzanis, S. L. Price, T. C. Lewis, H. Nowell, A. Torrisi, H. A. Scheraga, Y. A. Arnautova, M. U. Schmidt, P. Verwer, *Acta Crystallogr.* **2005**, B61, 511.
- [4.] J. P. M. Lommerse, W. D. S. Motherwell, H. L. Ammon, J. D. Dunitz, A. Gavezzotti, D. W. M. Hofmann, F. J. J. Leusen, W. T. M. Mooij, S. L. Price, B. Schweizer, M. U. Schmidt, B. P. van Eijck, P. Verwer, D. E. Williams, *Acta Crystallogr., Sec.B-Struc.Sci.* **2000**, B56, 697.
- [5.] J. A. R. P. Sarma, G. R. Desiraju, *Crystal Growth & Design* **2002**, 2 93-100.
- [6.] W. D. S. Motherwell, H. L. Ammon, J. D. Dunitz, A. Dzyabchenko, P. Erk, A. Gavezzotti, D. W. M. Hofmann, F. J. J. Leusen, J. P. M. Lommerse, W. T. M. Mooij, S. L. Price, H. A. Scheraga, B. Schweizer, M. U. Schmidt, B. P. van Eijck, D. E. Williams, *Acta Crystallogr., Sec.B-Struc.Sci.* **2002**, B58 647-661.
- [7.] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam **1989**.
- [8.] I. D. H. Oswald, W. D. S. Motherwell, S. Parsons, E. Pidcock, C. R. Pulham, *Crystallogr.Rev.* **2004**, 10 57-66.
- [9.] G. R. Desiraju, *Cryst.Eng.Comm.* **2003**, 5, 466.
- [10.] J. D. Dunitz, *Cryst.Eng.Comm* **2003**, 5, 506.
- [11.] K. R. Seddon, *Crystal Growth & Design* **2004**.

- [12.] G. R. Desiraju, *Crystal Growth & Design* **2004**.
- [13.] P. Vishweshwar, J. A. McMahon, M. L. Peterson, M. B. Hickey, T. R. Shattock, J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2005**, 4601.
- [14.] Ö. Almarsson, J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2004**, 1889.
- [15.] J. A. R. P. Sarma, G. R. Desiraju, *Crystal Engineering* **1999**, 325.
- [16.] K.-S. Huang, D. Britton, M. C. Etter, S. R. Byrn, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 713.
- [17.] K. Tanaka, F. Toda, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1025-1074.
- [18.] G. W. V. Cave, C. L. Raston, J. L. Scott, *Chem. Commun.* **2001**, 2159.
- [19.] J. N. Gamlin, R. J. Jones, M. Leibovitch, B. Patrick, J. R. Schefer, J. Trotter, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 203.
- [20.] A. S. Cannon, J. C. Warner, *Crystal Growth & Design* **2002**, 2, 255.
- [21.] D. Das, R. Banerjee, R. Mondal, J. A. K. Howard, R. Boese, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **2005**, submitted .
- [22.] R. Mondal, J. A. K. Howard, *Cryst. Eng. Comm.* **2005**, 7, 462.
- [23.] J. Burke, in *AIC Book and Paper Group Annual, Volume 3* Ed.: C. Jensen), Stanford **1984**, p. pp. 13-58.
- [24.] J. H. Hildebrand, *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 233.
- [25.] J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 1452.
- [26.] J. H. Hildebrand, *Faraday Discussions of the Chemical Society* **1978**, 1979, 151.
- [27.] C. M. Hansen, *The Three Dimension Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient; Their Importance in Surface Coating Formulation*, Danish Tech. Press, Copenhagen **1967**, p. 106.
- [28.] E. Riedle, *Anorganische Chemie*, 2., verb. Aufl. ed. de Gruyter, Berlin; New York **1990**, pp. 170-190.

[29.] Boese, R. and Schmidt, M. U. Co-Crystallization. 2006.

Ref Type: Unpublished Work

[30.] J. Wendling, A. A. Fusev, U. W. Suter, *Macromolecules* **1998**, 31, 2509.

[31.] T. Beyer, T. Lewis, S. L. Price, *Cryst.Eng.Comm* **2001**, 44, 1.

[32.] G. R. Desiraju, *Angew.Chem.* **1995**, 107, 2541.

[33.] G. R. Desiraju, *Acc.Chem.Res.* **2002**, 35, 565.

[34.] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond In Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, New York **1999**.

[35.] J. Gell, J. Bernstein, G. Tinhofer, *Acta Crystallogr., Sec.B-Struc.Sci.* **1999**, 55, 1030.

[36.] M. C. Etter, *J.Phys.Chem.* **1991**, 95, 4601.

[37.] M. C. Etter, *Acc.Chem.Res.* **1990**, 23, 120.

[38.] J. Donohue, *J.Phys.Chem.* **1952**, 56, 502.

[39.] M. C. Etter, *J.Am.Chem.Soc.* **1982**, 104, 1095.

[40.] L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr., Sec.B-Struc.Sci.* **1975**, 32, 775.

[41.] T. Steiner, *Angew.Chem.* **2002**, 114, 50.

[42.] M. H. Jamroz, J. C. Dobrowolski, K. Bajdor, M. A. Borowiak, *J.Mol.Struct.* **1995**, 349, 9.

[43.] S. G. Kazarian, R. B. Gupta, M. J. Clarke, K. P. Johnston, M. Poliakoff, *J.Am.Chem.Soc.* **1993**, 115, 11099.

[44.] Y. Danten, T. Tassaing, M. Besnard, *J.Phys.Chem.A* **2002**, 106, 11831.

[45.] M. H. Jamroz, J. C. Dobrowolski, *J.Mol.Struct.* **1992**, 275, 211.

[46.] M. R. Nelson, R. F. Borkman, *J.Phys.Chem.A* **1998**, 102, 7860.

[47.] S. G. Kazarian, B. J. Briscoe, T. Welton, *Chem.Commun.* **2000**, 2047.

- [48.] J. C. Meredith, K. P. Johnston, J. M. Seminario, S. G. Kazarian, C. A. Eckert, *J.Phys.Chem.* **1996**, *100*, 10837.
- [49.] S. G. Kazarian, M. F. Vincent, F. V. Bright, C. L. Liotta, C. A. Eckert, *J.Am.Chem.Soc.* **1996**, *118* 1729-1736.
- [50.] M. Khajepour, J. F. Kauffman, *J.Phys.Chem.A* **2000**, *104* 9512-9517.
- [51.] Cirkel, S.A., Diplomarbeit, Universität Essen, **2003**.
- [52.] K. Takaizumi, *J.Solution Chem.* **2005**, *34* 597-612.
- [53.] P. Boutron, A. Kaufmann, *J.Phys.Chem.* **1978**, *68* 5032-5041.
- [54.] D. Stäben, D. Mootz, *J.Inclus.Phenom.Mol.* **1995**, *22* 145-154.
- [55.] R. E. Davis, K. A. Lorimer, M. A. Wilkowski, J. H. Rivers, K. A. Wheeler, J. Bowers, *ACA Transactions* **2004**, *39* 41-61.
- [56.] A. D. Bond, *Chem.Commun.* **2003**, 250-251.
- [57.] Boese, R. and Nussbaumer, M., In Correlations, Transformations, and Interactions in Organic Crystal Chemistry. Jones, D. W. and Katrusiak, A. IUCr Crystallographic Symposia [7]. 1994. Oxford University Press, Oxford, England.
- [58.] S. N. Vinogradov, R. H. Linnell, *Hydrogen Bonding*, 1 ed. Litton Educational Publishing, Inc., London, Toronto, Melbourne **1971**.
- [59.] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, Oxford **1997**.
- [60.] P. Gilli, G. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, *116* 909-915.
- [61.] V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, *J.Am.Chem.Soc.* **1991**, *113* 4917-4925.
- [62.] G. Gilli, F. Bellucci, V. Ferretti, V. Bertolasi, *J.Am.Chem.Soc.* **1989**, *111* 1023-1028.

- [63.] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J.Am.Chem.Soc.* **2000**, *122* 10405-10417.
- [64.] P. Gilli, V. Bertolasi, L. Pretto, A. Lycka, G. Gilli, *J.Am.Chem.Soc.* **2002**, *124* 13554-13567.
- [65.] F. H. Allen, C. A. Baalham, J. P. M. Lommerse, P. R. Raithby, *Acta Crystallogr., Sec.B-Struc.Sci.* **1998**, *54* 320-329.
- [66.] D. R. Allan, S. J. Clark, R. M. Ibberson, S. Parsibsm, C. R. Pulham, L. Sawyer, *Chem.Commun.* **1999**, 751-752.
- [67.] O. Knop, K. N. Rankin, R. J. Boyd, *J.Am.Chem.Soc.* **2003**, *107* 272-284.
- [68.] P. Vishweshwar, A. Nangia, V. M. Lynch, *Crystal Growth & Design* **2003**, *3* 783-790.
- [69.] O. Knop, K. N. Rankin, R. J. Boyd, *J.Am.Chem.Soc.* **2001**, *105* 6552-6566.
- [70.] F. H. Allen, V. J. Holy, J. A. K. Howard, V. R. Thalladi, G. R. Desiraju, C. C. Wilson, G. J. McIntyre, *J.Am.Chem.Soc.* **1997**, *119* 3477-3480.
- [71.] Bernstein, J., Boese, R., Cirkel, S. A., and Novoa, J. J., Design and Preparation of Co-crystals Utilizing the R²/4(8) Hydrogen-Bonding Synthon. 2006. (Unpublished Work)
- [72.] P. Hobza, Z. Havlas, *Chem.Phys.Letters* **1999**, *303* 447-452.
- [73.] V. R. Pedireddi, D. W. Jones, R. Docherty, *Chem.Commun.* **1996**, 997-998.
- [74.] G. R. Desiraju, *Acc.Chem.Res.* **1991**, *24* 290-296.
- [75.] Y. F. Makogon, *Hydrates of Hydrocarbons*, Penn Well Publishing Company, Tulsa, Oklahoma **1997**, pp. 1-74.
- [76.] M. T. Kirchner, R. Boese, W. E. Billups, L. R. Norman, *J.Am.Chem.Soc.* **2004**, *126* 9407-9412.
- [77.] A. V. Kurnosov, V. Y. Komarov, V. I. Voronin, A. E. Teplykh, A. Y. Manakov, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2004**, *116* 2982-2984.

- [78.] J.-J. Max, C. Chapados, *J.Chem.Phys.* **2004**, 120 6625-6641.
- [79.] A. S. Quist, H. S. Frank, *J.Phys.Chem.* **1961**, 65 560-562.
- [80.] E. Cohen, C. J. G. van der Horst, *Z.Phys.Chem.* **1938**, B40 231-251.
- [81.] O. Yamamuro, T. Matsuo, H. Suga, W. I. F. David, R. M. Ibberson, A. J. Leadbetter, *Physica B* **1995**, 213&214 405-407.
- [82.] O. Yamamuro, N. Kuratomi, T. Matsuo, H. Suga, *Solid State Communications* **1990**, 73 317-320.
- [83.] C. P. Brock, G. L. Morelan, *J.Phys.Chem.* **1986**, 90 5631-5640.
- [84.] J. H. Loehlin, K. J. Franz, L. Gist, R. H. Moore, *Acta Crystallogr., Sec.B-Struc.Sci.* **1998**, 54 695-704.
- [85.] L. Domonkos, F. Ratkovics, *Monatshefte für Chemie* **1985**, 116 437-442.
- [86.] V. A. Durov, I. Y. Shilov, *J.Chm.Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92 3559-3563.
- [87.] W. George, D. V. Hassid, W. F. Maddams, *Journal of the Chemical Society, Perkins Transactions 2: Physical Organic Chemistry* **1973**, 7 957-960.
- [88.] U. Hellweg, *Zeitschr.f.phys.Chem.* **1958**, 14 378-380.
- [89.] K. Consani, G. C. Pimentel, *J.Phys.Chem.* **1987**, 91 289-293.
- [90.] A. M. DeLaat, B. S. Ault, *J.Am.Chem.Soc.* **1987**, 109 4232-4236.
- [91.] M. L. H. Jeng, B. S. Ault, *J.Phys.Chem.* **1989**, 93 5426-5431.
- [92.] R. Boese, M. T. Kirchner, W. E. Billups, L. R. Norman, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2003**, 42 1961-1963.
- [93.] Kirchner, M. T., Dissertation Thesis, Universität Essen, **2002**.
- [94.] R. Taylor, C. F. Macrae, *Acta Crystallogr., Sec.B-Struc.Sci.* **2001**, 57 815-827.
- [95.] D. Walther, K. Heubach, A. Schmidt, W. Imhof, H. Görls, T. Klettke, *Organometallics* **1997**, 16 4910-4919.

- [96.] V. R. Thalladi, R. Boese, *New J.Chem.* **2000**, 24 579-581.
- [97.] M. Atoji, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1953**, 6 770-774.
- [98.] A. D. Bond, *New J.Chem.* **2004**, 28 104-114.
- [99.] R. Boese, H.-C. Weiss, D. Bläser, *Angew.Chem.Int.Ed.* **1999**, 38 988-991.
- [100.] R. Boese, A.D. Bond, G.R. Desiraju, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2006**
- [101.] Schauerte, C., Universität Duisburg-Essen, **2004**.
- [102.] V. R. Thalladi, M. Nüsse, R. Boese, *J.Am.Chem.Soc.* **2000**, 122 9227-9236.
- [103.] V. R. Thalladi, R. Boese, H.-C. Weiss, *J.Am.Chem.Soc.* **2000**, 122 1186-1190.
- [104.] V. R. Thalladi, R. Boese, H.-C. Weiss, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2000**, 39 918-922.
- [105.] *Handbook of Chemistry and Physics*, 77 ed. (Ed.: D. R. Lide) CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokyo **1996**.
- [106.] C. J. E. Kempster, H. Lipson, *Acta Crystallogr., Sec.B-Struc.Sci.* **1972**, 28 3674.
- [107.] D. W. M. Hofmann, *Acta Crystallogr., Sec.B-Struc.Sci.* **2002**, 57 489-493.
- [108.] J. J. McKinnon, A. S. Mitchell, M. A. Spackman, *Chem.Eur.J.* **1998**, 4 2136-2141.
- [109.] M. A. Spackman, P. G. Byrom, *Chem.Phys.Letters* **1997**, 267 215-220.
- [110.] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *Cryst.Eng.Comm* **2002**, 4 378-392.
- [111.] M. Fukuyo, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Acta Crystallogr., Sec.B-Struc.Sci.* **1981**, 38 640-643.
- [112.] C. P. Brock, *J.Res.Natl.Inst.Stand.Technol.* **1996**, 101 321-325.
- [113.] A. J. C. Wilson, *Acta Crystallogr., Sec.A* **1993**, 49 795-806.
- [114.] J. W. Steed, *Cryst.Eng.Comm* **2003**, 5 169-179.

- [115.] G. R. Desiraju, A. Gavezotti, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **1989**, 621-623.
- [116.] R. K. McMullan, T. H. Jordan, G. A. Jeffrey, *J.Chem.Phys.* **1967**, 47 1218-1222.
- [117.] C. S. Brickenkamp, D. Panke, *J.Chem.Phys.* **1973**, 58 5284-5295.
- [118.] D.-Y. Kim, J.-W. Lee, Y.-T. Seo, J. A. Ripmeester, H. Lee, *Angew.Chem.Int.Ed.* **2005**, 44 7749-7752.
- [119.] S. Janeda, D. Mootz, *Z.Naturforsch.* **1998**, 53b 1197-1202.
- [120.] R. K. McMullan, G. A. Jeffrey, D. Panke, *J.Chem.Phys.* **1970**, 53 3568-3578.
- [121.] S. Janeda, D. Mootz, *Z.Naturforsch.* **1999**, 54b 103-108.
- [122.] V. R. Vangala, R. Mondal, C. K. Broder, J. A. K. Howard, G. R. Desiraju, *Crystal Growth & Design* **2005**, 5 99-104.
- [123.] G. R. Desiraju, A. Nangia, *Topics in Current Chemistry* **1974**, 198 57-95.
- [124.] W. P. Jencks, *Progress in Physical Organic Chemistry 2* **1964**, 63-128.
- [125.] W. R. Abrams, R. G. Kallen, *J.Am.Chem.Soc.* **1976**, 98 7777-7789.
- [126.] J. H. Atherton, K. H. Bronw, M. R. Crampton, *Perkin Trans.2* **2000**, 941-946.
- [127.] J. M. Sayer, B. Pinsky, A. Schonbrunn, W. Washtien, *J.Am.Chem.Soc.* **1974**, 96 7998-8009.
- [128.] E. G. Sander, W. P. Jencks, *J.Am.Chem.Soc.* **1968**, 90 6154-6162.
- [129.] SayerJ.M., M. Peskin, W. P. Jencks, *J.Am.Chem.Soc.* **1973**, 95 4277-4287.
- [130.] J. Hine, M. S. Cholod, W. K. Jr. Chess, *J.Am.Chem.Soc.* **1973**, 95 4270-4276.
- [131.] N. E. Hall, B. J. Smith, *J.Phys.Chem.A* **1998**, 102 4930-4938.
- [132.] K. H. Slotta, K. R. Jacobi, *J.Prak.Chem.* **1929**, 2 249-300.
- [133.] A. I. Kitaigorodski, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York **1961**, p. 107.

[134.] A. Gavezzotti, *J.Am.Chem.Soc.* **1983**, 105 5220-5225.

[135.] J. K. Smith, D. E. Bergbreiter, M. Newcomb, *J.Am.Chem.Soc.* **1983**, 105 4396.

12.4 Lebenslauf

Sebastian Alexander Cirkel

Geburtsdatum: 08. Januar 1974

Geburtsort: Dorsten

1981 – 1984 Johannesschule Gemeinschaftsgrundschule
Dorsten

1984 – 1985 Gymnasium Petrinum
Dorsten

1985 – 1990 Gerhart-Hauptmann-Realschule
Dorsten
Sekundarabschluss I (Fachoberschulreife)

1990 – 1994 Hüls AG
Marl
Abgeschlossene Ausbildung zum Chemielaborant

1994 – 1995 Hans-Böckler-Kollegsche
Marl
Fachhochschulreife

1995 – 2003 Universität Essen
Studium Chemie

2003 Diplomarbeit zum Diplom Chemiker,
Universität Duisburg-Essen, Standort Essen

2004 Beginn der Promotionsarbeit zum *Dr. rer. nat.* im Fachbereich
Chemie, Universität Duisburg-Essen, Standort Essen